



This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

- + *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
- + *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
- + *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
- + *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at <http://books.google.com/>



Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

- + *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.
- + *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.
- + *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.
- + *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

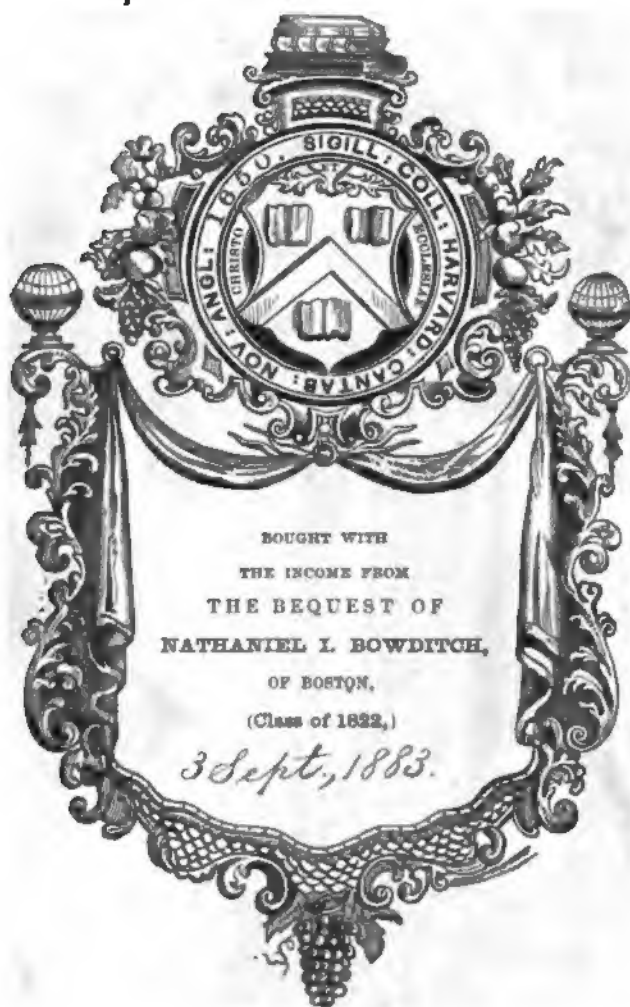
Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter <http://books.google.com> durchsuchen.



DEUERLICH'sche
BUCHHANDLUNG
in Göttingen.

Chem 468.83.2



HANDBUCH

DER

ORGANISCHEN CHEMIE.

⊙

HANDBUCH

DER

ORGANISCHEN CHEMIE

VON

DR. F. BEILSTEIN

PROFESSOR DER CHEMIE AM TECHNOLOGISCHEN INSTITUTE ZU ST. PETERSBURG.

§ HAMBURG UND LEIPZIG,
VERLAG VON LEOPOLD VOSS.

1883.

~~77525~~

Chem 468,83,2
SEP 3 1883

Bowditch func.
(I., II.)

VORBEMERKUNG.

Im vorliegenden Werke habe ich den Versuch gemacht, sämmtliche analysirte, organische Verbindungen möglichst übersichtlich zusammen zu stellen. Auf eine erschöpfende Charakteristik der Verbindungen habe ich von vornherein verzichtet; dazu reichen die Kräfte eines Einzelnen nicht aus. Flüchtige, oberflächliche Angaben, nicht genauer untersuchtes Verhalten und Reaktionen und dergl. sind daher weggelassen oder nur dann theilweise angeführt, wenn keine anderen Kennzeichen für die Natur eines Körpers vorlagen. Dadurch, daß ich den Literaturnachweis möglichst vollständig gehalten habe, wird es übrigens dem Leser leicht sein das noch Fehlende aufzusuchen. Alles, was zu einer genauen Kenntniss der Substanzen beiträgt, wie Schmelzpunkt, Siedepunkt, specifisches Gewicht, Löslichkeit u. s. w., sowie die genauer untersuchten Umwandlungen und Reaktionen der Körper sind vollständig wiedergegeben. Bei jeder neuen Gruppe homologer Verbindungen ist das allgemeine Verhalten der Glieder der Gruppe beschrieben. Es folgt hier die Bildungsweisen und charakteristischen („typischen“) Reaktionen der homologen Verbindungen zusammengestellt und damit ein unnützes Wiederholen der Verhältnisse bei der Einzelbeschreibung vermieden.

Alle Angaben sind den Originalabhandlungen der Verfasser — soweit dieselben zugänglich waren — entnommen. In dem ganzen Buche findet sich kein Citat, das ich nicht vor dem Niederschreiben nachgeschlagen hätte. Etwaige Irrthümer sind Schreib- oder Druckfehler. Um durch lange Citate den Text nicht zu sehr zu unterbrechen, habe ich, wo es anging, bloß die Verfasser angeführt, wobei dann stets der Name sich auf das zuletzt gegebene Citat bezieht. Bei allzuhäufig wiederkehrenden Namen habe ich bloß die Anfangsbuchstaben derselben stehen lassen.

Anordnung. Die organischen Verbindungen sind nach homologen Reihen geordnet und isomere Körper thunlichst zusammen abgehandelt. In der Gruppierung der Materiales und auch in der Nomenklatur bin ich einem Principe gefolgt, das sich dem Gedächtnisse leicht einprägt und in dem Satze culminirt: „das Kleine vor dem Großen“. In allen Fällen, wo die Identität von Verbindungen, wenn auch wahrscheinlich gemacht, aber nicht sicher nachgewiesen ist, habe ich es vorgezogen, jede Verbindung einzeln zu beschreiben. Dadurch erfährt der Leser, was von jedem Körper bekannt ist, und man vermeidet den Fehler, Angaben, die sich auf einen Körper beziehen, auf einen anderen zu beziehen. Um wortreichen Umschreibungen zu vermeiden, habe ich dann wohl auch den verschiedenen isomeren Verbindungen

besondere Namen beigelegt. Hier ein Beispiel. Ueber Valeriansäure liegen eine Menge Einzelbeobachtungen vor, die nicht alle miteinander übereinstimmen. Das Drehungsvermögen der Säuren ist ein verschiedenes, die Salze zeigen ungleiche Löslichkeit u. s. w. Da habe ich denn, je nachdem die Säure aus Isobutylalkohol, einer Propylverbindung u. s. w. bereitet war, die Säure, welche theoretisch stets dieselbe sein sollte, als Isovaleriansäure, Isobutylameisensäure und Isopropylessigsäure beschrieben. — Den Darstellungsmethoden der organischen Verbindungen habe ich eine besondere Aufmerksamkeit gewidmet.

Die Reihenfolge, in welcher die Derivate einer Stammsubstanz abgehandelt werden, ist folgende: Fl, Cl, Br, J, NO₂, NH₂, Azo-, Thio-, Sulfo. Die organischen Cyanide sind als Säurederivate bei den betreffenden Säuren beschrieben. Die Salze sind nach dem MENDELEJEV'schen System geordnet. Bei den Salzen der organischen Säuren kommen erst die Ammoniaksalze und dann die Salze der Metalle, geordnet nach den Gruppen des natürlichen Systems (also erst Li, Na, K . . , dann Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Al u. s. w.). Bei den Salzen von organischen Basen kommen erst die Salze einbasischer Säuren (HFl, HCl, HClO₃, HClO₄, HBr, HJ) dann die Salze zweibasischer Säuren (SO₂, H₂SO₄), dreibasischer Säure u. s. w. Um das Aufsuchen zu erleichtern, folgt weiter unten eine Uebersicht der Elemente nach dem natürlichen System, in der zuletzt von BRAUNER (*M.* 3, 53) vorgeschlagenen Gruppierung. Solche organische Substanzen, welche noch nicht in das System eingefügt sind (Oele, Glukoside, indifferente Stoffe, Alkaloide u. s. w.), habe ich nach dem Alphabet geordnet.

Chronologie. Trotz des sehr rasch geförderten Druckes wird es den Lesern, der Orientirung halber, willkommen sein, zu erfahren bis zu welchem Zeitpunkte jedesmal die Ausarbeitung des Manuskriptes reichte. Ich gebe im Nachfolgenden die Termine an, bei denen die Absendung des Manuskriptes an die Druckerei erfolgte.

1880. S. 1— d. 12. Juni; S. 86— d. 27. Juli; S. 213— d. 23. August; S. 306— d. 8. November; S. 375— d. 4. December; S. 485— d. 21. December.

1881. S. 610— 9. Februar; S. 666— d. 15. März; S. 793— d. 17. April; S. 879— d. 1. Mai; S. 949— d. 29. Mai; S. 1051— d. 20. Juni; S. 1223— d. 13. August; S. 1399— d. 9. November; S. 1476— d. 7. December.

1882. S. 1567— d. 14. Januar; S. 1667— d. 6. Februar; S. 1758— d. 6. März; S. 1835— d. 11. April; S. 1931— d. 31. Mai; S. 2029— d. 20. Juni.

Die mir während des Lesens der ersten Korrektur zugegangenen Abhandlungen habe ich an den betreffenden Stellen eingefügt. Die oben gegebene Chronologie ist dadurch an vielen Stellen überholt. Dafs durch diese späteren Einschreibungen zuweilen Widersprüche mit vorangehenden Angaben eingetreten sind, wird man mir nicht zum Vorwurf machen.

Nomenklatur, Register. Das bereits früher bei der Anordnung erwähnte Princip habe ich auch bei der Nomenklatur eingehalten. Die Bezeichnung erfolgt in der angegebenen Reihenfolge. Der Körper C₆H₄Cl(NO₂) heifst also Chlor-nitrobenzol und nicht Nitrochlorbenzol.

Kommen in einer Verbindung mehrere Radikale vor, so wird immer das kohlenstoffärmere voran gestellt, bei Radikalen von gleichem Kohlenstoffgehalt geht das wasserstoffärmere Radikal voran. Also (C₃H₅)(C₃H₇)N(C₆H₅) = Allylpropylanilin. Bei isomeren Radikalen (Normalbutyl, Isobutyl u. s. w.) kommt natürlich das primäre, normale Radikal zuerst, dann das sekundäre u. s. w. Da, wo eine solche Eintheilung nicht möglich ist (z. B. C₇H₇ = Benzyl oder

Radikal entscheidet das Alphabet. $(C_7H_7)_2N(C_6H_5)$ — Benzyltolylanilin. In den zusammengesetzten Namen kommt der Gattungsname (Chlorid, Amid, Keton) zuerst und der Speciesname — das Radikal — (Methyl, Aethyl) zuerst. CH_3J — Methyljodid C_7H_5OCl — Benzoylchlorid. Die Bezeichnung Chlor, Jod u. s. w. zu Anfang eines Wortes deutet immer ein Substitutionsprodukt an. $C_2H_4Cl_2$ — Aethylenchlorid; C_2H_3Cl Chloräthylen. Die Vorsilbe Mono ist, so weit es nöthig war, weggelassen. Ganz allgemein ist die Bezeichnung Di gewählt und nur in einzelnen Fällen noch die Silbe Bi hinzugenommen.

Schwefelderivate, welche durch Austausch von Sauerstoff gegen Schwefel von sauerstoffhaltigen Körpern deriviren, sind durchweg Thioverbindungen benannt worden. Die Bezeichnung Sulfo wurde für alle Schwefelsäurederivate reservirt.

Unter Berücksichtigung des Angeführten wird es dem Leser leicht sein, sich im Register zurecht zu finden und das zeitraubende Suchen zu vermeiden, dem man in so manchen Registern ausgesetzt ist. (Im Register der Jahresberichte für 1867 — 1876 findet man z. B. für Chlornitrobenzol Citate an vier Stellen!). Die von mir benutzte Nomenklatur stimmt in den meisten wesentlichen Punkten mit derjenigen überein, welcher C. BISCHOFF beim Generalregister der Berichte d. d. chemischen Gesellschaft gefolgt ist. Aus dem Umstande, daß wir unabhängig zu denselben Principien gelangt sind, kann man folgern, daß diese Principien wohl ziemlich nahe lagen, und daß unsere Bezeichnungsweise sich zur allgemeinen Anwendung empfiehlt. Bei den zahlreichen neuen Namen, welche alljährlich in die Chemie eingeführt werden, ist es ein dringendes Bedürfniss geworden, die Nomenklatur nach bestimmten Regeln zu ordnen.

Bei der typographischen Herstellung meines Handbuches bin ich auf das wesentlichste von Herrn Prof. Dr. R. ARENDT in Leipzig unterstützt worden. Derselbe hat sich in uneigennütziger und aufopfernder Weise der Mühe unterzogen, den Druck zu überwachen und zu kontrolliren. Durch meine Entfernung vom Druckorte wären alle Anordnungen und Dispositionen nur langsam und unvollkommen ausgeführt worden, hätte ich mich nicht des Rathes dieses, in der Herausgabe chemischer Werke wohlerfahrenen, Gelehrten zu erfreuen gehabt. Möge es mir gestattet sein, an dieser Stelle, dem mir persönlich unbekannten Kollegen meinen aufrichtigsten, wärmsten Dank auszusprechen für das Interesse, das er an meinem Werke genommen und für die viele Mühe, welche er demselben unausgesetzt gewidmet hat. Daß an dem raschen und erfolgreichen Erscheinen des Werkes ein Hauptverdienst der Verlagsbuchhandlung zukommt, brauche ich nicht besonders hervorzuheben. Es gereicht mir aber zur besonderen Freude, dem früheren, sowie dem gegenwärtigen, Inhaber der Firma meine vollste Anerkennung auszudrücken für ihr Bestreben, das Unternehmen in aller nur möglichen Weise zu fördern und jedem meiner Wünsche gerecht zu werden.

Ich habe mein Werk einen „Versuch“ genannt, da ich mir wohl bewusst war, wie viel demselben noch bis zur Vollkommenheit fehlt. Bei meiner Arbeit bin ich durchaus selbständig verfahren und habe nicht immer gleich das Richtige getroffen. Erst nachdem der eine oder andere Theil fast völlig ausgearbeitet war, ergaben sich neue Anschauungen, die nun nicht mehr überall angewandt oder consequent durchgeführt werden konnten. Allein wenn ich mir auch die Mühe gemacht hätte, bei jeder neuen Erkenntniß das Vorhergehende wieder umzuformen, so bleibt es doch zweifelhaft, ob ich zu einem allseits befriedigenden Resultate gekommen wäre. Dazu bedarf es des Urtheils und der Erfahrung Vieler. Ich richte daher an alle meine Leser die dringende Bitte, mich mit ihrem Rathe und Urtheile unterstützen zu wollen. Für jeden Nachweis

eines Irrthums, einer Lücke, einer anzubringenden Verbesserung und dergl. werde ich mich zu größtem Danke verpflichtet fühlen. Alle mir zugehenden Bemerkungen sollen geprüft und gewissenhaft benutzt werden. Dann wird es — bei einer neuen Auflage — möglich sein, ein Werk zu schaffen, das allen Anforderungen mehr entspricht. Bereits bin ich von mehreren Kollegen — den Herren Prof. ALEXEJEW (Kijew), Prof. LOTHAR MEYER (Tübingen), TH. SALZER (Worms), Prof. STAMMER (Düsseldorf) — durch Zusendungen, die ich zum größeren Theile in den „Berichtigungen“ verwenden konnte, erfreut worden. Möge das Beispiel dieser Herren bald Nachahmer finden.

St. Petersburg, d. 24. Oktober 1882.

INHALT.

Einleitung.

Organische Analyse — 3. Bestimmung der Dampfdichte — 16. Rationelle Formeln; Isomerie — 20. Struktur der Kohlenstoffverbindungen — 22. Radikale — 28. Substitution — 30. Homologie — 32.

Physikalische Eigenschaften der organischen Verbindungen.

Krystallform — 35. Löslichkeit — 36. Specificsches Gewicht; specificsches Volumen — 37. Cohäsion — 39. Oberflächenspannung — 39. Zusammendrückbarkeit von Flüssigkeiten — 39. Transpiration von Flüssigkeiten — 40. Siedepunkt — 40. Dampftension 41. — Fractionirte Destillation — 43. Schmelzpunkt — 46. Ausdehnung — 48. Erstarrungswärme — 45. Specificsche Wärme — 49. Lösungswärme — 49. Neutralisationswärme — 49. Bildungs- und Verbrennungswärme — 50. Brechungsvermögen — 51. Circularpolarisation — 54. Fluorescenz und Phosphorescenz — 56. Magnetisches und elektrisches Verhalten der organischen Verbindungen — 56.

Allgemeines Verhalten der organischen Verbindungen (Reagenzienlehre).

Oxydationen — 57. Wirkung von: Sauerstoff, Ozon, Silberoxyd, Braunstein, Kaliumpermanganat — 58; Eisenchlorid, Bleioxyd, Chromsäure — 59; Salpetersäure — 60; (Nitroxyd — 60); Nitrosokörper — 63); Chlor — 63; unterchlorige Säure, Chromylchlorid, Brom — 64; Jod — 66. Indirekte Oxydation, indirekte Wasserstoffentziehung — 67.

Reduktionen — 67. Wirkung von: Jodwasserstoff — 68. Natrium — 69. Zink — 70. Schweflige Säure — 71. Schwefelwasserstoff — 71.

Einwirkung der Phosphorchloride — 72. Einwirkung von Schwefelsäure — 73, Alkalien — 74. Wasser — 77.

Anlagern von Kohlenstoff — 79, Abtrennen von Kohlenstoff — 80. Regelmäßigkeiten bei Anlagern von H_2O , HCl u. s. w. — 81. Elektrolyse organischer Säuren — 82. Nomenclatur — 82. Literatur — 83.

Specieller Theil.

Fettreihe.

A. Gesättigte Verbindungen.

I. Grenzkohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2} — 84.

II. Alkohole $C_nH_{2n+2}O$ — 90. Methylalkohol — 91. Aethylalkohol — 92. Alkohole C_3H_8O — 93. Alkohole $C_4H_{10}O$ — 97. Alkohole $C_5H_{12}O$ — 98. Alkohole $C_6H_{14}O$ — 99. Alkohole $C_7H_{16}O$ — 101. Alkohole $C_8H_{18}O$ — 102. Alkohole $C_9H_{20}O$ — $C_{10}H_{22}O$ — 104.

III. Zusammengesetzte Aether — 104. Chloride $C_nH_{2n+1}Cl$ — 105. Bromide $C_nH_{2n+1}Br$ — 110. Jodide $C_nH_{2n+1}J$ — 112. Fluoride $C_nH_{2n+1}F$ — 115. Uebersäureester — 116. Salpetersäureester — 116. Salpetrigsäureester und Nitrocarbure

$C_nH_{2n+1}NO_2$ — 117. Diazoäthoxan — 123. Schwefelsäureester und Alkylschwefelsäuren — 123. Schwefligsäureester $(C_nH_{2n+1})_2SO_3$ und Sulfonsäuren $C_nH_{2n+1}SO_3H$ — 125. Thiosulfonsäuren $SH.C_nH_{2n+1}.SO_3H$. Unterschweifligsäureester — 129. Sulfinensäuren $C_nH_{2n+1}.SO_2H$ — 129. Selensäureester — 130. Selinsäuren $C_nH_{2n+1}.SeO_2H$ — 130. Phosphorsäureester und Alkylphosphorsäuren — 130. Phosphorigsäureester und Alkylphosphorige Säuren — 132. Arsensäureester — 133. Arsenigsäureester — 134. Borsäureester — 134. Kieselsäureester — 135. Titansäureester — 136. Wolframsäureester — 136.

IV. Einfache und gemischte Aether $(C_nH_{2n+1})_2O$ — 136.

V. Mercaptane $C_nH_{2n+1}.SH$ — 141.

VI. Sulfide $(C_nH_{2n+1})_2S$, Sulfoxyde $(C_nH_{2n+1})_2SO$, Sulfone $(C_nH_{2n+1})_2SO_2$ und Sulfine — 143.

VII. Selenide und Telluride — 146.

VIII. Metallorganische Verbindungen — 147. Verbindungen des Na, K, Ba, Mg, Zn — 148. Verbindungen des Cd, Hg, — 149. Verbindungen des Al — 150. Verbindungen des Tl, Al, Sn — 151. Verbindungen des Pb — 153. Verbindungen des As — 154. Verbindungen des Sb — 157. Verbindungen des Bi, Wo — 159.

IX. Boralkyle — 159.

X. Siliciumalkyle — 160.

XI. Alkoholbasen $C_nH_{2n+3}N$ — 162. Methylamin — 165. Aethylamin — 167. Propylamine — 169. Butylamine — 170. Amylamine — 171. Hexylamine — 171. Heptyl-, Oktyl-, Nonyl-, Tricetyl-, Dimyricylamin — 172.

XII. Hydrazine $C_nH_{2n+4}N_2$ — 172.

XIII. Phosphine $C_nH_{2n+3}P$ — 174.

XIV. Sulfonsäuren der Alkohole $OH.C_nH_{2n}.SO_3H$ — 178. Oxymethanmono-, Di-, Trisulfonsäure; Methylmercaptandi- und Trisulfonsäure; Dichloroxymethansulfinsäure, Isäthionsäure — 179. (Taurin, Diisäthionsäure $C_4H_{10}S_2O_7$ — 180; Disäthionimid-säure, Methyltaurin), Oxyäthandisulfonsäure, Aethionsäure, Oxypropansulfonsäure, Isoamylisäthionsäure — 181.

XV. Fettsäuren $C_nH_{2n}O_2$ — 181. Ameisensäure — 184. Essigsäure — 186. Propionsäure — 195. Buttersäure — 196. Isobuttersäure — 198. Valeriansäure — 198. Isovaleriansäure — 199. Methyläthylelessigsäure — 200. Trimethylelessigsäure — 201. Capronsäure — 201. Isobutylelessigsäure, Isocapronsäure, Diäthylelessigsäure — 202. Hydroäthylcroton-säure, Methylpropylelessigsäure, Dimethyläthylelessigsäure, Oenanthsäure — 203. Isoamylelessigsäure, Isoheptylsäure, Isoönanthsäure, Methyläthylelessigsäure, Methylisopropylpropionsäure, Amethensäure, Caprylsäure, Isooktylsäure — 204. Pentamethylpropionsäure, Isodibutolsäure, Pelargonsäure, Isononylsäure, Heptylessigsäure, Caprinsäure — 205. Undecylsäure, Methyläthylelessigsäure, Laurinsäure — 206. Hordeinsäure, Säure $C_{12}H_{24}O_2$ aus Cacaobutter, Tridecylsäure, Myristinsäure, Isocetinsäure, Säure $C_{15}H_{30}O_2$ aus Agaricus integer, Quindecylsäure — 207. Palmitinsäure, Diheptylessigsäure, Margarinsäure — 208. Stearinsäure, Dioktylessigsäure, Arachinsäure — 209. Medullinsäure, Behensäure, Ginkgosäure, Paraffinsäure, Lignocerinsäure, Hyänasäure, Cerotinsäure — 210. Melissinsäure, Säure $C_{34}H_{68}O_2$ im Wachse, Theobromsäure — 211. Trennung der Fettsäuren — 211. Fruchtäther — 212. Fuselöle — 212.

XVI. Säurechloride $C_nH_{2n-1}O.Cl$ — 213.

XVII. Säurebromide $C_nH_{2n-1}O.Br$ — 214.

XVIII. Säurejodide $C_nH_{2n-1}O.J$ — 214.

XIX. Säurecyanide $C_nH_{2n-1}O.CN$ — 215.

XX. Säurerhodanide $C_nH_{2n-1}O.SCN$ — 215.

XXI. Säureanhydride $(C_nH_{2n-1}O)_2O$ — 215.

XXII. Superoxyde der Säuren $(C_nH_{2n-1}O)_2O_2$ — 218.

XXIII. Säureamide $C_nH_{2n-1}O.NH_2$ — 218.

XXIV. Säurenitrile $C_nH_{2n-1}N$ — 220. Acetonitril, Kyanmethin — 221; Propionitril, Kyanäthin — 222.

XXV. Isonitrile (Carbylamine) — 224.

XXVI. Amidine $C_nH_{2n+2}N_2$ — 225.

XXVII. Aldehyde $C_nH_{2n}O$ — 225. Formaldehyd — 226. Acetaldehyd — 227. Propionaldehyd — 233. Butyraldehyd, Isobutyraldehyd — 233. Valeraldehyd, Isovaleraldehyd — 234. Capronaldehyd, Oenanthol — 237. Isocapronaldehyd, Laurinaldehyd, Myristinaldehyd, Palmitinaldehyd, Stearinaldehyd — 238.

XXVIII. Acetale $C_nH_{2n}(C_nH_{2n+1}O)_2$ — 239.

XXIX. Ketone $C_nH_{2n}O$ — 241. Dimethylketon — 242 (Ammoniakabkömmlinge des

— 243. Substitutionsprodukte — 248). Methyläthylketon — 252; Ketone $C_6H_{10}O$, $C_7H_{12}O$, $C_8H_{14}O$ — 254. Ketone $C_9H_{16}O$ — 255. Ketone $C_{10}H_{18}O$, $C_{11}H_{20}O$, $C_{12}H_{22}O$, $C_{13}H_{24}O$ — 256. Ketone $C_{14}H_{26}O$, $C_{15}H_{28}O$, $C_{17}H_{34}O$, $C_{19}H_{38}O$, $C_{21}H_{42}O$, $C_{23}H_{46}O$, $C_{25}H_{50}O$, $C_{27}H_{54}O$, $C_{29}H_{58}O$ — 257. Ketone $C_{31}H_{62}O$, $C_{33}H_{66}O$ — 258.

XXX. Diketone $C_nH_{2n+2}O_2$ — 258. Dibutyryl, Diisovaleryl — 258.

XXI. Substitutionsprodukte der Fettsäuren — 258.

Gechlorte Säuren — 258. Chlorameisensäureester — 258. Chloroessigsäure — 259; Dichloroessigsäure — 260; Trichloroessigsäure — 261; Chloral — 263. Propionsäuren — 267; Dichlorpropionsäure — 268; Trichlorpropionsäure — 269. Dichlor-, Trichlorbuttersäuren — 269. Tetrachlorbuttersäure — 270. Chlorisobuttersäure, Trichlorcapronsäure, Chlorcerotinsäure — 271.

Gebromte Säuren — 272. Bromessigsäure — 272; Di-, Tribromessigsäure — 273. Bromal, Chlorbromessigsäure, Bromdibrompropionsäure — 274. Tribrompropionsäure — 275. Chlorbrompropionsäure, Mono-, Di-, Tri-Tetrabrombuttersäure — 276. Brom-, Tetrabromisobuttersäure, Bromvaleriansäure — 277. Säuren $C_8H_{11}BrO_2$, $C_8H_{10}Br_2O_2$, Bromcapronsäure — 278. Bromönanthsäure, Dibromcaprinsäure, Tetrabrommyristinsäure, Di-, Tri-, Tetrabrompalmitinsäure; Brom-, Di-, Tri-, Tetrabromstearinsäure, Dibrombehensäure — 279. Tri-, Tetrabrombehensäure — 280.

Jodirte Säuren — 280. Jod-, Dijodessigsäure, Jodpropionsäure — 280. Jodbuttersäure, Jodisobuttersäure, Jodvaleriansäure, Jodcapronsäure, Dibromjodstearinsäure — 281.

Cyanfettsäuren — 282. Cyanameisensäure — 282. Cyanessigsäure, Bromcyanessigsäure, Cyanpropionsäure — 283. Cyanbuttersäure, Bromcyanbuttersäure — 284. Cyanameisensäure, Rhodanessigsäure — 284. Senfölessigsäure, Rhodaninsäure — 285.

Nitrofettsäuren — 285. Nitroessigsäure, Knallsäure — 285. Fulminursäure — 286. Nitro-, Di-, Trinitroacetonitril — 287. Nitropropionsäure, Nitroisopropionsäure, Tribromdinitropropionsäure — 288. Nitrovaleriansäure, Nitro-, Dinitrocapronsäure, Nitrocaprylsäure, Nitrocaprinsäure, Nitrostearinsäure — 289. Nitroarachinsäure — 290.

Amidosäuren — 290. Amidoessigsäure — 290. Phosphorbetaïn — 294. Nitropropionsäure — 295. Amidobuttersäure — 297. Amidoisobuttersäure, Amidoisovaleriansäure — 298. Amidocapronsäure, Amidoisobutylelessigsäure — 299. Amidoönanthsäure, Amidocaprylsäure — 300. Amidoarachinsäure — 301.

XXII. Schwefelderivate der Fettsäuren.

1. Thiosäuren $C_nH_{2n}OS$ — 301. Thioameisensäure, Thioessigsäure — 302. Thiopropionsäure, Thiobuttersäure — 303. Thetinkörper — 303.

2. Sulfonsäuren — 304. Sulfoessigsäure — 304. Sulfopropionsäure, Sulfobuttersäure — 305.

B. Ungesättigte Verbindungen 305.

I. Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} — 306. Äthylen — 307. (Fluoräthylen, Chloräthylen, $C_2H_5PtCl_2$ — 308. $C_2H_4Cl_2$, $C_2H_3Cl_3$, $C_2H_2Cl_4$ — 309. $C_2H_4Br_2$, $C_2H_3Br_3$, $C_2H_2Br_4$ — 310. $C_2H_4Br_2$, $C_2H_3Br_3$, $C_2H_2Br_4$ — 311. $C_2H_4Br_2$, $C_2H_3Br_3$, gemischte Bromide: C_2H_4ClBr u. s. w. — 312. $C_2H_4J_2$, $C_2H_3J_3$, $C_2H_2J_4$, C_2H_4ClJ , C_2H_3BrJ u. s. w. — 314. $C_2H_4Br_2(NO_2)$, $C_2H_3Br_3(NO_2)$, $C_2H_2Br_4(NO_2)$ u. s. w. — 315.) Propylen — 315. (Chlorderivate — 316. Bromderivate — 319. Jodderivate — 322. Nitroderivate — 323.) α -Butylen — 323. β -Butylen — 324. (Nitrobutylen — 324; verschiedene Butylenderivate — 325.) Amylen — 325. (Isomere Amylenchloride $C_5H_{10}Cl_2$ — 327. Amylenchloride — 327; isomere Amylenbromide — 328. Jodamylen — 328. Amylennitrit — 329. Amylennitrat — 329.) Hexylenchloride — 330. Hexylenbromide — 330. Hexylenjodid — 331. Hexylhexan — 331. Heptylen — 331. (Heptylenchloride — 332. Heptylenbromide — 332. Oktälen — 332. (Oktälenchloride, Oktälenbromide, Nitro- und Dinitrooktälen — 333. Nonälen, Decälen — 334. Undecälen, Duodecälen — 335. Tridecälen, Triämylen, Hexäpropylen, Tetraämylen, Ceroten, Melen — 336. Schweres Weinöl — 336.

II. Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-2} — 337. Acetylen — 337. (Verbindungen mit Metallen, Haloiden, Haloidsäuren, C_2HCl , C_2HBr — 338.) Allylen — 338. (Aethylacetylen — 339. Crotenylen, Kautschin, Perchlormesol — 340.) Valerylen — 340. Isopren — 341. Hexin — 341 (Diallyl — 341. Hexoylen — 341. Heptin (Önanthyliden, Tetramethylallylen, Polyheptin — 342. Oktin — 342. Capryliden, Conylen). Nonin — 343 (Campholen). Decin — 343 (Decenylen,

Rutylen, Sebacin, Camphin, Hydrocamphen, Terpendihydrür, Menthen 343). Undecin — 344 (Rutyliden — 344). Dodecin, Benylen Cetylen, Eikosylen — 344.

III. Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-4} — 344. Valylen — 344. Hexon (Diallylen), Hepton, Okton (Cantharen), Nonon (Carpen), Decon, Carbür $C_{11}H_{18}$ — 345 (Paracoten — 346). Dodecon, Quindecon — 346.

IV. Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6} — 346. Dipropargyl — 346. Dicamphenhydrür — 347.

V. Alkohole $C_nH_{2n}O$ — 347. Vinylalkohol (Vinyläthyläther — 347. Chlor-derivate des Vinyläthyläthers — 347. Neurin-, Vinyltriäthylphosphonium und -arsoniumhydrat — 348). Allylalkohol — 348 (Additionsprodukte — 349. Verbindungen mit Säuren — 349. Verbindungen mit Alkoholen — 350. Allylsulfide, Quecksilberallyljodid, Allylamine — 351. Triäthylallylphosphoniumjodid — 352. α - und β -Chlorallylalkohol — 352. α - und β -Dibromallylalkohol, Jodallylalkohol — 352). Crotylalkohol — 353 (Isocrotylalkohol, Crotylamin — 353). Alkohole $C_6H_{10}O$ — 352. Alkohole $C_8H_{14}O$ — 354 (Dimethylallylcarbinol, Dimethylisoallylcarbinol, Diallylhydrat, Methylcrotylcarbinol — 354). Alkohole $C_8H_{16}O$ — 355 (Diäthylallylcarbinol, Methylallylpropylcarbinol — 355). Alkohol $C_{10}H_{20}O$ — 355 (Allyldipropylcarbinol — 355). Alkohol $C_{15}H_{30}O$ — 355. Cerosin — 355.

VI. Alkohole $C_nH_{2n-2}O$ — 355. Propargylalkohol — 356. Pentinylalkohol (Aethylpentinyläther) — 357. Diallylcarbinol — 357. Methyldiallylcarbinol — 357. Alkohole $C_{10}H_{18}O$ — 357 (Divalerylenhydrat — 357. Diallylpropylcarbinol, Diallyliso-propylcarbinol — 358).

VII. Alkohol $C_nH_{2n-4}O$ (Anthemol) — 358.

VIII. Säuren $C_nH_{2n-2}O_4$ — 358. Akrylsäure — 358 (Akrolein — 359. Chlorakrylsäure — 360. Dichlor-, Bromakrylsäure — 361. Dibrom-, Chlorbrom-, Bromjod-, Amidoakrylsäure, Parakrylsäure — 362). α -Crotonsäure — 362 (Crotonsäurenitril, Isonitril, Aldehyd — 363. Chlorcrotonsäuren — 364. Dichlor-, Bromcyanacrotonsäure — 365). β -Crotonsäure — 365 (Chlorcrotonsäure — 365). Methakrylsäure — 366 (Chlor-, Dichlormethakrylsäure — 366. Brommethakrylsäure — 367). Angelikasäure — 367. Tiglinsäure — 367 (Chlortiglinsäure — 368). Allylessigsäure — 368. Dimethylakrylsäure — 369. Brenzterebinsäure, Isobrenzterebinsäure, Aethylcrotonsäure, Aethylisocrotonsäure, Hydrosorbinsäure — 369. Hexylensäure, Säure $C_6H_{10}O_2$ aus Crotonöl, Chlordimethylvinylelessigsäure, Terakrylsäure, Damalursäure, Chlorpropylcrotonsäure, Chlorisopropylcrotonsäure, Phoronsäure, Campholsäure — 370. Dekakrylsäure, Amydecylensäure, Amenylvaleriansäure, Petroleumsäure — 371. Undecylensäure, Damolsäure, Cimicinsäure, Hypogäsäure — 372. Phyetölsäure, Oelsäure — 373. Döglingsäure, Erucasäure — 374.

IX. Säuren $C_nH_{2n-4}O_2$ — 375. Chlor- und Brompropionsäure, Tetrolsäure — 375. Sorbinsäure, Isosorbinsäure, Benzoleinsäure, Camphinsäure — 376. Undecolsäure, Diäthenyläthylisopropylelessigsäure, Myristolsäure, Diamenylvaleriansäure, Palmitolsäure, Leinölsäure — 377. Elaeomargarinsäure, Stearolsäure, Behenolsäure, Tetrinsäure — 378. Pentinsäure, Hexinsäure, Heptinsäure — 379.

X. Säuren $C_nH_{2n-6}O_2$ — 380. Terebentilsäure, Triäthenylbuttersäure, Triäthenyläthylisopropylelessigsäure, Pyroricinsäure — 380.

XI. Ketone $C_nH_{2n-2}O$ — 380. Mesityloxyd — 380. Dumasin, Allylaceton, Ketone $C_7H_{12}O$, $C_8H_{14}O$, $C_{10}H_{18}O$, $C_{12}H_{22}O$ — 381. Amenylvaleron — 382.

XII. Ketone $C_nH_{2n-4}O$ — 382. Phoron, Isophoron, Camphren — 382. Diallylaceton — 383.

XIII. Keton $C_nH_{2n-6}O$ — 383.

C. Mehratomige Verbindungen.

I. Glykole $C_nH_{2n+2}O_2$ — 383. Aethylenglykol — 384. (Verbindungen mit Alkoholen, unorganischen Säuren — 384, mit organischen Säuren — 385, mit Aldehyden — 386, Polyäthylenglykole — 387). Propylenglykole — 387. Butylenglykole — 388. Amylenglykole — 389. Hexylenglykol (Diallylendihydrat, Pinakon), Heptylenglykol, Oktylenglykol — 390 (Methyläthylpinakon — 391). Glykole (Pinakone) $C_{10}H_{22}O_2$, $C_{12}H_{26}O_2$, $C_{14}H_{30}O_2$, Cetenglykol — 391.

II. Alkylenoxyde $C_nH_{2n}O$ — 391. Aethylenoxyd, Propylenoxyde — 392. Äthylenoxyd, Hexylenoxyde, Oktylenoxyd, Diamylenoxyd, Cetenoxyd — 393.

III. Thioglykole $C_nH_{2n+2}S_2$ — 393. Thiomethylenglykol — 393. Thioäthylenglykol C_2H_4OS , $C_2H_4S_2$ — 394.

IV. Alkylensulfide $C_nH_{2n}S$ — 394. Aethylensulfid — 394. Propylensulfid, Äthylensulfid — 395.

V. Alkohole $C_nH_{2n}O$ — 395. Acetylcarbinol — 395. Allylenoxyd, Butin-
kol. Diacetonalkohol, Hexinglykol, Conylenglykol — 396.

VI. Alkohol $C_nH_{2n-2}O_2$. Akropinakon — 397.

VII. Alkohol $C_nH_{2n-4}O_2$. Furfuralkohol — 397.

VIII. Diaminbasen — 397. Dimethylendimethylamin, Aethylendiamin, Diäthyl-
amin, Triäthylendiamin, Propylendiamin, Butylendiamin — 398.

IX. Alkylentriamine — 399. Diäthylentriamin, Triäthylentriamin, Teträthyl-
amin — 399.

X. Alkylentetramine — 399. Tetramethylenteträthyltetramin, Triäthylentetra-
min, Pentaäthylenteträthyltetrammoniumsalze — 399. Hexaäthylenteträthyltetrammo-
niumsalze — 400.

XI. Phosphorbasen — 400. Methylendiphosphoniumsalze, Aethylendiphospho-
niumsalze, gemischte Phosphine — 400.

XII. Arsenbasen — 401. Aethylendiarsoniumsalze, Aethylenarsammoniumsalze,
äthylenphospharsoniumsalze — 401.

XIII. Sauerstoffhaltige Basen $C_nH_{2n+2}O$ und $C_nH_{2n+2}O_2$ — 401. Trimethyl-
thoxylumsalze, Aethoxylamin (Cholin) — 401. Oxyisoamylamin — 402.

XIV. Sauerstoffhaltige Phosphorbasen $C_nH_{2n+2}PO$ — 403. Methoxyltriäthyl-
phosphoniumsalze, Aethoxylphosphoniumsalze — 403.

XIV. Einsäurige Polyamine — 403. Guanidin — 403. Taurocyanin, Cyan-
lamidin, Glykocyamin, Kreatin — 405. Kreatinin — 406. Alakreatin — 407. Homo-
kreatin, Glykolylmethylguanidin, Tauroglykocyamin — 408.

XV. Guanamine — 408. Formoguanamin — 408. Acetoguanamin, Propylen-
guanamin, Isopropylenguanamin — 409. Butylenguanamin, Amylenguanamin, Guanido-
dihydroxyester — 410.

XVI. Dreisäurige Base $C_nH_{2n+2}N_3$. Tetrylintriamin — 410.

XVII. Triphosphine $CH_3C_2H_5P_3R_3$ — 410.

XVIII. Disulfonsäuren $C_nH_{2n}(SO_3H)_2$ — 410. Methylendisulfonsäure, Aethylendi-
sulfonsäure — 411. Propylendisulfonsäure — 412.

XIX. Disulfinsäure $C_nH_{2n}(SO_3H)_2$. Amylendisulfinsäure — 412.

XX. Trisulfonsäure $C_nH_{2n-1}(SO_3H)_3$. Methintrisulfonsäure — 412.

XXI. Derivate der Selenensäure. $CH_3(SeO_3H)_2$, $C_2H_4(SeO_3H)_2$ — 412.

Säuren mit 3 Atomen Sauerstoff.

XXII. Säuren $C_nH_{2n}O_3$ — 412. Glykolsäure — 414. (Diglykolsäure — 419).
Milchsäure — 421. (Gewöhnliche Milchsäure — 421. Paramilchsäure — 427. Aethylen-
milchsäure, Hydrakrylsäure — 429). — Oxybuttersäuren — 429. (α -Säure — 429, β -Säure
— 431, γ -Säure — 431. Oxyisobuttersäure — 431). Oxyvaleriansäuren — 433. (Trichlor-
valeriansäure, Methyl- α -Oxybuttersäure — 433, α -Methyl- β -Oxybuttersäure, α -Oxyiso-
valeriansäure — 434, β -Oxyisovaleriansäure — 435). Säuren $C_6H_{10}O_3$ — 435. (Leucinsäure,
Oxycaprinsäure — 435, α -Oxyisobutylelessigsäure, γ -Oxyisocaprinsäure, Diäthoxal-
säure — 436, α -Aethyl- β -Oxybuttersäure — 437). Säuren $C_7H_{14}O_3$ — 437. (α -Oxyönanth-
rönsäure, Isoamylhydroxalsäure, α -Methyläthyl- β -Oxybuttersäure — 437, Amidotrimethyloxy-
essigsäure, β -Methylpropyläthylennilchsäure, β -Diäthyläthylennilchsäure — 438. Säuren
 $C_8H_{16}O_3$ — 438. (α -Oxycaprinsäure — 438, Dipropylloxalsäure, Diisopropylloxalsäure, α -Di-
propyl- β -Oxybuttersäure — 439). Säuren $C_9H_{18}O_3$ — 439. (Aethylisoamylloxalsäure, β -Di-
propyläthylennilchsäure — 439). Diisoamylloxalsäure — 439. Oxymargarinsäure — 440.
Oxymargarinsäurebromid — 440.

XXIII. Säuren $C_nH_{2n-2}O_3$ — 440. Akrylmilchsäure, Oxyakrylsäure — 441.
Weintraubensäure — 442. Säuren $C_4H_6O_3$ (Oxycrotonsäure, Epihydrincarbonsäure,
brenztraubensäure, Propionylameisensäure — 444. Acetylessigsäure — 445). Säuren
 $C_5H_8O_3$ — 447. (Methylacetessigsäure, β -Acetylpropionsäure — 447. Chlorangelaktin-
säure — 448). Säuren $C_6H_{10}O_3$ — 448. (Dimethylacetessigsäure, Aethylacetessigsäure
— 448. Propionylpropionsäure, Oxyhydroxorsäure — 449). Säuren $C_7H_{12}O_3$ — 449.

(Methyläthylacetessigsäure, Isopropylacetessigsäure, α -Allyl- β -Oxybuttersäure — 449). Säuren $C_8H_{14}O_3$ — 449. (Diäthylacetessigsäure — 449. Isobutylacetessigsäure — 450). Isovalerylisovaleriansäure — 450. Heptylacetessigsäure — 450. Säuren $C_{12}H_{22}O_3$ — 450. (Oktylacetessigsäure, Diisobutylacetessigsäure — 450). Oxyhypogäsäure — 451. Säuren $C_{18}H_{34}O_3$ (Ricinolsäure, Oxyölsäure — 451). Diheptylacetessigsäure — 452. Dioktylacetessigsäure — 452. Oxyerucasäure — 452. Hydroxytetrinsäure, Hydroxypentinsäure, Hydroxyhexinsäure, Hydroxyheptinsäure — 452.

XXIV. Säuren $C_nH_{2n-4}O_3$ — 453. Mucoclorsäure, Nitrosohydropyromekonsäure — 453. Oxysorbinsäure, Allylacetessigsäure, Diallyloxalsäure, Oxycamphinsäure, Lichestearinsäure, Ricinstearolsäure — 454. Oxytetrinsäure, Oxypentinsäure, Oxyhexinsäure — 455. Oxyheptinsäure — 456.

XXV. Säuren $C_nH_{2n-6}O_3$ — 456. Brenzschleimsäure — 456. Pyromekonsäure — 460. Uvinsäure — 461. Furfurpropionsäure, Hydroxybenzoësäure — 462. Furfurvaleriansäure, Diallylacetessigsäure, Camphocarbonsäure — 462. Divalerylendivaleriansäure, Pyrolithofellinsäure, Dichromatinsäure — 463. Divalerylendivaleriansäure, Pyrolithofellinsäure — 463. Dichromatinsäure — 463.

XXVI. Säuren $C_nH_{2n-8}O_3$ — 463. Furfurakrylsäure — 463. Furfurangelikasäure — 463.

Säuren mit 4 Atomen Sauerstoff.

XXVII. Säuren $C_nH_{2n}O_4$ — 464. Glycerinsäure — 464. (Isotrichlorglycerinsäure, Serin, Cystin 465). Dioxybuttersäuren, Hexerinsäure, Methylisobutylglycerinsäure, Dioxypalmitinsäure, Dioxystearinsäure, Dioxybehensäure — 466.

XXVIII. Säuren $C_nH_{2n-2}O_4$ — 467. Oxalsäure — 469. (Oxamid — 474. Oxaminsäure — 477. Thiooxamid — 480. Glyoxal — 480. Glyoxylsäure — 482). Malonsäure — 483. Bernsteinsäure — 485. Isobernsteinsäure — 493. Brenzweinsäure — 493. Glutarsäure — 496. Dimethylmalonsäure, Aethylmalonsäure — 497. Adipinsäure — 498. Methyläthylmalonsäure, Isopropylmalonsäure, α -Dimethylbernsteinsäure, Aethylbernsteinsäure, Methylglutarsäure, Paradipinsäure — 499. Pimelinsäure — 500. α -Pimelinsäure, Diäthylmalonsäure, Isopimelinsäure, Isobutylmalonsäure — 500. Korksäure — 501. Isokorksäure, Tetramethylbernsteinsäure, Diäthylbernsteinsäure — 502. Azelaänsäure — 502. Sebacinsäure — 503. Heptylmalonsäure — 504. Brassylsäure — 504. Georetinsäure — 504. Roccellsäure — 504. Dioktylmalonsäure — 505.

XXIX. Säuren $C_nH_{2n-4}O_4$ — 505.

a. Einbasische Säuren. Parakonsäure, Terebinsäure — 505. Terpenylsäure, Palmitoxylsäure — 506. Stearoxylsäure Ricinstearoxylsäure, Lithofellinsäure, Dioxybehenolsäure — 507.

b. Zweibasische Säuren. Fumarsäure — 507. Maleänsäure — 509. Itakonsäure, Citrakonsäure — 513. Mesakonsäure — 515. Crotakonsäure — 516. Hydro-mukonsäure — 516. Diakrylsäure — 516. Tetrylendicarbonsäure, Allylmalonsäure — 517. Xeronsäure Hydrophthalsäure — 517. Camphersäure — 518. Cholecamphersäure — 522. Oxycamphocarbonsäure — 522.

XXX. Säuren $C_nH_{2n-6}O_4$. Acetylendicarbonsäure — 522. Akonsäure, Mukonsäure — 523. Succinylpropionsäure, Cyclopsäure, Pinitannsäure — 524. Tetrahydrophthalsäure, Diallylmalonsäure — 524. Hederasäure — 525.

XXXI. Dreiatomige Alkohole $C_nH_{2n+2}O_3$ — 525. Orthoameisensäureester, dreibasischer Essigäther — 525. Aethenyltriacetat — 526. Glycerin — 526. (Glycidderivate — 537. Glycerinäther, Thioglycerine, Verbindungen von Glycerin mit Aldehyden, Ammoniakderivate des Glycerins — 539. Polyglycerine — 540). Butenylglycerin, Amylglycerin, Alkohol $C_6H_{14}O_3$, Fette und fette Oele — 541. Pflanzenfette, nicht trocknende Oele — 542. Trocknende Oele — 544. Thran — 545. Industrie der Fette — 546. Wachsarten — 548.

XXXII. Vieratomige Alkohole $C_nH_{2n+2}O_4$ — 549. Aethinalkohol, Erythrit — 549. Hexinalkohol — 551.

XXXIII. Fünfatomige Alkohole — 551. Quercit — 551. Pinit, Alkohol $C_7H_{16}O_5$ — 553.

XXXIV. Sechsatomige Alkohole — 553. Mannit — 553. Dulcit — 558. Isodulcit — 560. Sorbit — 561.

Zuckerarten — 561.

XXXV. Zuckerarten $C_6H_{12}O_6$ — 562. Glukose — 563. Phlorose — 568. Levu-

lose — 568. Arabinose — 569. Cerasinose, Sorbin, Eucalyn, Phaseomannit — 570. Scyllit, Dambose — 571. Phenose — 572. Mannitose — 573.

XXXVI. Zuckerarten $C_{12}H_{22}O_{11}$ — 573. Rohrzucker — 573. Melitose, Trehalose, Melezitose, Maltose — 578. Milchzucker — 579. Diglukose 581.

XXXVII. Einzelne Zuckerarten. Raffinose, Indiglucin, Carminzucker, Methylenitan — 581. Zucker aus Oxaläther — 582.

XXXVIII. Kohlenhydrate $C_6H_{10}O_5$ — 582. Cellulose — 582. (Pyroxylin — 583. Papier — 586. Hydrocellulose, Lignin — 588. Kork, Lignose — 589. Drupose, Tunicin — 590. Stärke — 590. Inulin — 595. Glykogen — 597. Paramylum — 598.

XXXIX. Gummiarten — 598. Arabin — 598. Gährungsgummi, Holzgunmi, Bassorin — 599. Evernin, Pflanzenschleime, Lichenin — 601. Triticin, Dextrin — 602. Sinistrin, Levulin — 605.

XL. Pektinstoffe — 605. Pektin, Pektase, Pektinsäure — 606.

XLI. Zersetzungsprodukte der Kohlenhydrate — 607. Caramel — 607. Laktocaramel, Assamar, Pyrodextrin, Huminsubstanzen — 608.

Säuren mit 5 Atomen Sauerstoff — 609.

XLII. Säure $C_nH_{2n}O_5$ Erythroglucinsäure 610.

XLIII. Säuren $C_nH_{2n-2}O_5$ — 610. Tartronsäure — 610. Aepfelsäure — 611. Isoäpfelsäure, Methylytartronsäure, Isomalsäure — 615. Acetoxylglykolsäure, Itamalsäure, Citramalsäure — 616. Oxybrenzweinsäure, α -Oxyglutarsäure — 617. β -Oxyglutarsäure, Oxypyroweinsäure, Aethyltartronsäure — 618. Adipomalsäure, Paradipimalsäure — 618. Oxyadipinsäure, β -Methyloxyglutarsäure, Isobutyloxymalonsäure, Suberomalsäure, Dibutyl-laktinsäure, Oxykorksäure — 619.

XLIV. Säuren $C_nH_{2n-4}O_5$ — 619. Oxymaleinsäure — 619. Oxyitakonsäure, Oxy-citrakonsäure, Oxyparakonsäure, Acetylmalonsäure, Oxyhydromukonsäure, Hydrokome-n-säure — 620. Terechrysinsäure, Acetylbernsteinsäure, Hydrofuronsäure, Acetylglutarsäure, α -Methylacetbernsteinsäure, β -Methylacetbernsteinsäure, α -Aethylacetbernsteinsäure — 621. β -Aethylacetbernsteinsäure, α -Methylacetglutarsäure, α - β -Dimethylacetbernsteinsäure, Brom-malophthalsäure, Terebentinsäure, Hydrobutyfuronsäure. Oxycamphersäure, Ceropinsäure — 622.

XLV. Säuren $C_nH_{2n-6}O_5$ — 623. Hydrokrokonsäure, Säuren $C_8H_6O_5$, Furon-säure. Cholesterinsäure, Camphoronsäure — 623. Butyrofuronsäure, Pyrocholesterinsäure, Retuloretinsäure — 624.

XLVI. Säuren $C_nH_{2n-8}O_5$ — 625. Krokonsäure, Komonsäure — 625. Dehydro-schleimsäure — 626. Apoglucinsäure, Cholsäure — 627. (Glykocholsäure — 628. Tauro-cholsäure — 629. Hyoglykocholsäure — 630. Hyotaurocholäsure, Taurochenocholsäure, Cheno-cholsäure, Guanogallensäure — 631).

Säuren mit 6 Atomen Sauerstoff.

XLVII. Säuren $C_nH_{2n}O_6$ — 631. Saccharinsäure — 631.

XLVIII. Säuren $C_nH_{2n-2}O_6$ — 632. Mesoxalsäure — 632. Weinsäure — 633. (Link-weinsäure, Traubensäure — 640. Mesoweinsäure — 642). Itaweinsäure, Citraweinsäure — 642. Adipoweinsäure, Dioxyadipinsäure, Dioxypropylmalonsäure, Dimethylweinsäure, Diglykoläthylensäure, Laktonsäure — 643. Chinasäure — 644. Suberoweinsäure, Litho-bilinsäure — 645.

XLIX. Säuren $C_nH_{2n-4}O_6$ — 645. Dioxymaleinsäure, Methintricarbonsäure, Aethenyl-tricarbonsäure — 645. Tricarballylsäure, Propenyltricarbonsäure, Boheasäure — 646. Tartrophthalsäure, Suberocarbonsäure, Hydroxycamphoronsäure, Cantharidinsäure — 647.

L. Säuren $C_nH_{2n-6}O_6$ — 648. Rhodizonsäure, Akonitsäure — 648. Ace-sonitsäure. Citracetsäure, Kaffeelsäure, Glykuvinsäure, Diacetbernsteinsäure, Carbopyro-tritarsäure — 649. Oxycamphoronsäure — 650.

LI. Säuren $C_nH_{2n-8}O_6$ — 650. Tannoxylsäure, Succinylbernsteinsäure — 650. Pektolaktinsäure, Dikonsäure — 651.

Säuren mit 7 Atomen Sauerstoff.

LII. Säuren $C_nH_{2n}O_7$ — 651. Glukonsäure — 651. Mannitsäure, Dextron-säure — 652. Glykogensäure — 653.

LIII. Säuren $C_nH_{2n-2}O_7$ — 653. Aposorbinsäure, Cassonsäure, Trioxyadipinsäure, Hydruvinsäure, Glykuronsäure — 653.

LIV. Säuren $C_nH_{2n-4}O_7$ — 654. Carboxytartronsäure, Citronensäure — 654. Hydromekonsäure — 660.

LV. Säuren $C_nH_{2n-6}O_7$ — 660. Acettricarballylsäure, Aeskuletinsäure — 660.

Säuren mit 8 Atomen Sauerstoff.

LVI. Säuren $C_nH_{2n}O_8$ — 660. Triglykolsäure — 660.

LVII. Säuren $C_nH_{2n-2}O_8$ — 661. Zuckersäure — 661. Schleimsäure — 662.

LVIII. Säuren $C_nH_{2n-4}O_8$ — 663. Desoxalsäure — 663. Oxycitronensäure — 664.

LIX. Säuren $C_nH_{2n-6}O_8$ — 664. Acetylentetracarbonsäure, Isoallylentetracarbonsäure — 664.

Säuren mit 9 Atomen Sauerstoff.

LX. Leukonsäure — 664. Isodulcitsäure — 665.

Säuren mit 10 Atomen Sauerstoff.

LXI. Trihydrocarboxylsäure, Dihydrocarboxylsäure, Hydrocarboxylsäure, Carboxylsäure, Oxycarboxylsäure — 665.

Säuren mit 11 Atomen Sauerstoff.

LXII. Saccharumsäure — 665. Apoglucinsäure — 666.

Säure mit 12 Atomen Sauerstoff.

LXIII. Glucinsäure — 666.

D. Cyanverbindungen — 666.

Cyan — 667. (Paracyan, Azulminsäure, Azulmoxin, Hydrazulmin — 668). Cyanwasserstoff — 669. Ammoniumcyanid — 671. Kaliumcyanid, Baryumcyanid, Zinkcyanid — 672. Cadmiumcyanid, Quecksilbercyanid, Indiumcyanid — 673. Titan- cyanid, Thalliumcyanid, Bleicyanid, Niobcyanid, Chromcyanide — 674. Mangancyanide, Eisencyanide — 675. Nitroprussidwasserstoff — 681. Kobaltcyanide — 682. Nickel- cyanide, Platincyanide — 683. Iridiumcyanide, Osmiumcyanide, Palladiumcyanide — 685. Rhodiumcyanid, Rutheniumcyanide, Kupfercyanide — 686. Silbercyanid, Goldcyanid — 687. Chlorcyan — 687. Cyanurchlorid, Bromcyan, Cyanurbromid, Jodcyan — 688. Cyansäure — 689. Cyamelid, Cyanursäure — 691. Rhodanwasserstoff — 694. Rhodan- äther — 698. Senföle — 701. Dithiocyansäure — 703. Thiocyanursäure, Cyansulfide, Thionylcyanid, Pseudoschwefelcyan — 704. Persulfocyansäure, Thioammelin, Thiomelanuren- säure — 705. Thioprussiamsäuren, Chrysean — 706. Selencyanwasserstoff, Selencyan- äther, Selencyan, Cyanamid — 707. Alkylderivate des Cyanamids — 709. Säurederivate des Cyanamids — 710. Cyanamid und Aldehyde, Dicyanamid, Dicyandiamid — 712. Dicyandiamidin, Thiodicyandiamidin, Diguanid — 713. Amidodicyansäure, Melamin — 714. Melidoessigsäure — 715. Melam, Ammelin, Melanurensäure — 716. Ammelid, Chlorocyanamid, Mellon, Mellonwasserstoff — 717. Cyamelursäure, Cyanphosphor, Cyanäthylphosphid, Rhodanphosphor — 718. Rhodanarsen, Rhodansilicium — 719.

E. Derivate der Kohlensäure.

Kohlensäureester — 719. Kohlenoxyd — 721. Schwefelkohlenstoff — 724. (Perthiokohlensäure — 727. Dithiokohlensäuren — 729. Monothiokohlensäure — 732). Thiocarbonylchlorid — 733. Selenkohlenstoff, Carbaminsäure — 734. Dithiocarbamin- säure — 737. (Thiuramsulfür, Thiuramdisulfür — 738). Dimethylthiocarbazinsäure — 739. Thiocarbaminsäuren: 1. Carbaminthionsäure — 739. (Carbaminthioglykolsäure, Carboimidocarbaminthioglykolsäure), 2. Thiocarbaminsäure — 740. Carbamid (Harn- stoff) — 741. (Verbindungen des Harnstoffes mit Säuren, Basen und Salzen — 744. Isuretin — 745. Hydroxylharnstoff, Hydroxylbiuret — 746. Alkylierte Harnstoffe — 746. Harnstoff und Aldehyde — 749. Harnstoffderivate mit Säureradikalen — 751. Harnstoffderivate mit Säureresten — 770. Thioharnstoff — 772). Harnsäure — 779. (Isoharnsäure, Pseudoharnsäure, Uroxansäure, Oxonsäure — 782. Mykomelinsäure, Pur- pursäure, Stryphninsäure, Urinilsäure — 783. Sarkosinharnsäure — 784). Guanin, Xanthin, Sarkin — 784.

F. Stickstoffhaltige Thierstoffe — 787.

1. Säuren: Equinsäure, Hydrotinsäure, Inosinsäure, Kryptophansäure, Lanugininsäure, Lithursäure, Ornithursäure — 787. Phenylmercaptursäure, Sericinsäure, Urocaninsäure, Urochloralsäure — 789.

2. Basen, indifferente Körper. Carnin, Cerebrin — 789. Cetylid, Melolonthin, Protamin, Skatol — 790. Spermin — 791.

Aromatische Reihe — 793.

I. Kohlenwasserstoffe C_nH_{n-6} — 803. Benzol — 803. Toluol, Xylol — 806. *p*-Chylbenzol, Mesitylen, Pseudocumol — 807. Methyläthylbenzol, Propylbenzol, Tetra-*methylbenzol* — 808. Dimethyläthylbenzol, Diäthylbenzol, Methylpropylbenzol — 809. Butylbenzol — 810. Pentamethylbenzol, Methyläthylbenzol, Dimethylpropylbenzol, Amylbenzol, Lauryl, Hexamethylbenzol, Triäthylbenzol, Methylamylbenzol, Dipropylbenzol — 811. Isobutylbenzol, Paracotol, Dimethylisocumylbenzol, Methylidipropylbenzol, Diisocumylbenzol, Hexäthylbenzol — 812.

II. Fluorderivat der Kohlenwasserstoffe C_nH_{n-6} . Fluorbenzol — 812.

III. Chlorderivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{n-6} — 812. Derivate des Benzols C_6H_5Cl , $C_6H_4Cl_2$, $C_6H_3Cl_3$, $C_6H_2Cl_4$ — 813. C_6H_5Cl , $C_6H_4Cl_2$, $C_6H_3Cl_3$ — 814. HCl , C_6H_5Cl — 815. Derivate des Toluols C_7H_7Cl , $C_7H_6Cl_2$ — 815. C_7H_7Cl , $C_7H_6Cl_2$, $C_7H_5Cl_3$ — 816. C_7H_7Cl — 817. $C_7H_6Cl_2$, $C_7H_5Cl_3$, $C_7H_4Cl_4$, $C_7H_3Cl_5$ — 818. Derivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{n-6} . C_8H_9Cl — 819; $C_8H_8Cl_2$ — 820.

IV. Bromderivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{n-6} . Derivate des Benzols C_6H_5Br , $C_6H_4Br_2$ — 820. C_6H_5Br , $C_6H_4Br_2$, $C_6H_3Br_3$, $C_6H_2Br_4$ — 821. C_6H_5Br , $C_6H_4Br_2$ — 822. Derivate des Toluols C_7H_7Br , $C_7H_6Br_2$, $C_7H_5Br_3$, $C_7H_4Br_4$ — 823. C_7H_7Br , $C_7H_6Br_2$, $C_7H_5Br_3$ — 824. Derivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{n-6} — 824; H_2 — 825; C_8H_9Br , $C_8H_8Br_2$, $C_8H_7Br_3$, $C_8H_6Br_4$ — 826.

V. Jodderivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{n-6} . Derivate des Benzols C_6H_5J , $C_6H_4J_2$, $C_6H_3J_3$, $C_6H_2J_4$ — 827. Derivate des Toluols C_7H_7J — 827. H_2 , C_6H_5J , $C_6H_4J_2$, $C_6H_3J_3$, $C_6H_2J_4$ — 828. Derivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{n-6} — 828.

VI. Nitroderivat der Kohlenwasserstoffe C_nH_{n-6} . Nitrosobenzol — 828.

VII. Nitroderivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{n-6} . Derivate des Benzols $C_6H_5NO_2$, $C_6H_4(NO_2)_2$, $C_6H_3(NO_2)_3$, $C_6H_2(NO_2)_4$ — 830. $C_6H_5NO_2$, $C_6H_4(NO_2)_2$, $C_6H_3(NO_2)_3$ — 831. $C_6H_5NO_2$, $C_6H_4(NO_2)_2$, $C_6H_3(NO_2)_3$, $C_6H_2(NO_2)_4$ — 832. $C_6H_5NO_2$, $C_6H_4(NO_2)_2$, $C_6H_3(NO_2)_3$, $C_6H_2(NO_2)_4$ — 833. $C_6H_5NO_2$, $C_6H_4(NO_2)_2$, $C_6H_3(NO_2)_3$, $C_6H_2(NO_2)_4$ — 834. $C_6H_5NO_2$, $C_6H_4(NO_2)_2$, $C_6H_3(NO_2)_3$, $C_6H_2(NO_2)_4$ — 835. $C_6H_5NO_2$, $C_6H_4(NO_2)_2$, $C_6H_3(NO_2)_3$, $C_6H_2(NO_2)_4$ — 836. $C_6H_5NO_2$, $C_6H_4(NO_2)_2$, $C_6H_3(NO_2)_3$, $C_6H_2(NO_2)_4$ — 837. Derivate des Toluols $C_7H_7NO_2$, $C_7H_6NO_2$, $C_7H_5NO_2$, $C_7H_4NO_2$ — 838. $C_7H_7NO_2$, $C_7H_6NO_2$, $C_7H_5NO_2$, $C_7H_4NO_2$ — 839. $C_7H_7NO_2$, $C_7H_6NO_2$, $C_7H_5NO_2$, $C_7H_4NO_2$ — 840. $C_7H_7NO_2$, $C_7H_6NO_2$, $C_7H_5NO_2$, $C_7H_4NO_2$ — 841. Derivate des Xylols $C_8H_9NO_2$, $C_8H_8NO_2$, $C_8H_7NO_2$, $C_8H_6NO_2$, $C_8H_5NO_2$, $C_8H_4NO_2$ — 842. Derivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{n-6} — 842. Derivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{n-6} — 843.

VIII. Sulfonsäuren der Kohlenwasserstoffe C_nH_{n-6} — 844. Sulfonsäuren des Benzols $C_6H_5SO_3H$ — 845. $C_6H_5SO_3H$, $C_6H_4SO_3H$ — 846. $C_6H_5SO_3H$, $C_6H_4SO_3H$, $C_6H_3SO_3H$ — 847. $C_6H_5SO_3H$, $C_6H_4SO_3H$, $C_6H_3SO_3H$ — 848. $C_6H_5SO_3H$, $C_6H_4SO_3H$, $C_6H_3SO_3H$ — 849. $C_6H_5SO_3H$, $C_6H_4SO_3H$ — 850. $C_6H_5SO_3H$, $C_6H_4SO_3H$ — 851. $C_6H_5SO_3H$, $C_6H_4SO_3H$ — 852. $C_6H_5SO_3H$, $C_6H_4SO_3H$ — 853. $C_6H_5SO_3H$, $C_6H_4SO_3H$ — 854. $C_6H_5SO_3H$, $C_6H_4SO_3H$ — 855. $C_6H_5SO_3H$, $C_6H_4SO_3H$ — 856. $C_6H_5SO_3H$, $C_6H_4SO_3H$ — 857. Sulfonsäuren des Toluols $C_7H_7SO_3H$ — 858. $C_7H_7SO_3H$, $C_7H_6SO_3H$ — 859. $C_7H_7SO_3H$, $C_7H_6SO_3H$ — 860. $C_7H_7SO_3H$, $C_7H_6SO_3H$ — 861. $C_7H_7SO_3H$, $C_7H_6SO_3H$ — 862. $C_7H_7SO_3H$, $C_7H_6SO_3H$ — 863. $C_7H_7SO_3H$, $C_7H_6SO_3H$ — 864. Sulfonsäure

in und Aceton — 926. Anilin und Zuckerarten (Glukose, Milchzucker, Mel. — 927.

2. Basen C_7H_9N . o-Toluidin — 927. (Substitutionsprodukte — 928. Derivate, Säurederivate — 929. Di- und Triamine — 931.) m-Toluidin — 932. Toluidin — 935. (Substitutionsprodukte — 936. Alkylderivate — 938. Alkoholderivate — 939. Säurederivate — 940. Tolylamidine — 944. Tolyltriamine — 945. Toluidin und Aldehyde — 945). Toluidinderivate unbekannter Konstitution — 946. Tolylamin — 946. (Substitutionsprodukte, Alkylderivate — 947. Säurederivate — 950. Derivate — 951).

3. Basen $C_8H_{11}N$. Xylidin — 952. Amidoäthylbenzol, Tolylmethylamin — 953. Phenyläthylamin — 955.

4. Basen $C_9H_{13}N$. Mesidin — 955. Cumidin — 956.

5. Basen $C_{10}H_{15}N$. Cymidin, Cumylamin — 956.

6. Basen $C_{11}H_{17}N$ — 957.

XIII. Sulfonsäuren des Anilins und seiner Homologen — 957. Anilinsulfonsäuren — 958. Anilindisulfonsäure, Dichloranilinsulfonsäure, Bromanilinsulfonsäure — 959. Bromanilindisulfonsäure, Dibromanilinsulfonsäure — 960. Dibromanilindisulfonsäure — 961. Tribromanilindisulfonsäure, Tetrabromanilinsulfonsäure, Nitrilanilinsulfonsäure — 962. Methylanilinsulfonsäure, Dimethylanilinsulfonsäure, Trimethylanilinsulfonsäure, Äthylanilinsulfonsäure, Diäthylanilinsulfonsäure, Diphenylaminsulfonsäure — 963. Diphenylaminidisulfonsäure — 964. Sulfonsäuren der Toluidine und des Benzyltoluidins — 964. Xylidinsulfonsäure, Amidomesitylensulfonsäure — 966.

XIV. Azoxyderivate $C_nH_{2n-14}N_2O$ — 967. Azoxybenzol, Dichlorazoxybenzol — 967. Tetrachlorazoxybenzol, Dibromazoxybenzol, Dijodazoxybenzol, Nitroazoxybenzol, Nitroazoxybenzol, Dichlornitroazoxybenzol, Amidoazoxybenzol — 968. Tetramethylazoxybenzol, Azoazoxybenzol, Azoxybenzoldisulfonsäure, Azoxytoluol, Substitutionsprodukte des Azoxytoluols — 969.

XV. Azoderivate $C_nH_{2n-14}N_2$ — 970. Azobenzol — 970. (Substitutionsprodukte des Azobenzols — 971. Amidoazobenzol — 972. Dimethylamidoazobenzol, Äthylamidoazobenzol, Phenylamidoazobenzol — 973. Diamidoazobenzol, Triamidoazobenzol, Azobenzolsulfonsäuren — 974). Azotoluol (Bromazotoluol — 976. Nitroazotoluol, Dichlorazotoluol, Amidoazotoluol, Diamidoazotoluol, Azotoluolsulfonsäure, Azotoluoldisulfonsäure — 977). Azoxylol, Azocymol — 978.

Gemischte Azoverbindungen — 978. Azonitromethylphenyl, Azoäthylphenyl, Azobenzolacetessigester, Azonitropropylisophenyl, Azonitroisopropylphenyl, Azonitrobutylphenyl — 979. Azonitroäthyltolyl, Azotoluolacetessigester, Azophenylmethazon, Azotolylmethazonsäure — 980.

Sulfonsäuren der gemischten Azoverbindungen — 980. Azonitrobenzolsulfonsäure, Azonitroäthanbenzolsulfonsäure, Azoamidoäthanbenzolsulfonsäure, Azoisonitropropanbenzolsulfonsäure — 980. Azonitrobutanbenzolsulfonsäure — 981.

XVI. Hydrazoderivate $C_nH_{2n-12}N_2$ — 981. Hydrazobenzol, Substitutionsprodukte des Hydrazobenzols — 981. Sulfonsäuren des Hydrazobenzols — 982. Hydrazotoluol — 984.

XVII. Diazoderivate $C_nH_{2n-13}N_2R$ — 984. Diazobenzol — 986. Diazobenzol-Substitutionsprodukte des Diazobenzols — 988. Diazotoluol — 989.

XVIII. Diazoderivate der Sulfonsäuren der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-13} — 989. Diazobenzolsulfonsäure — 989. Diazobenzoldisulfonsäure, substituierte Diazobenzolsulfonsäuren — 990. Diazotoluolsulfonsäuren — 991.

XIX. Diazoamidoderivate $C_nH_{2n-13}N_3$ — 992. Diazoamidobenzol, Substitutionsprodukte des Diazoamidobenzols — 993. Gemischte Diazoamidoderivate, Diazoamidtoluol — 994.

XX. Hydrazine $C_nH_{2n-4}N_2$ — 994. Phenylhydrazin — 995. Alkylderivate des Phenylhydrazins — 996. Säurederivate des Phenylhydrazins — 998. Verbindungen des Phenylhydrazins mit Aldehyden; Tolyldiazin — 1000.

XXI. Phenole C_6H_6O — 1000. Phenol — 1002. Verbindungen des Phenols mit Alkoholen — 1004. Verbindungen mit Mineralsäuren — 1005. Verbindungen mit organischen Säuren — 1006. Phenol und Aldehyde, Substitutionsprodukte des Phenols — 1007. Chlorphenole, Dichlorphenole — 1009. Trichlorphenole, Perchlorphenol, Bromphenole — 1010. Dibromphenole, Tribromphenol — 1011. Tetrabromphenol, Perbromphenol, Jodphenole — 1012. Dijodphenol, Trijodphenol, Nitrophenol — 1013. Nitrophenole — 1014. Dinitrophenole — 1016. Trinitrophenole — 1018. Chlornitrophenol

— 1020. Chlordinitrophenole — 1021. Trichlornitrophenol, Bromnitrophenol, Bromnitrophenol — 1023. Dibromnitrophenol — 1024. Jodnitrophenole, Joddinitrophenole, Dijodnitrophenole, Bromjodnitrophenole — 1025. Amidophenole 1026. Diamidophenole — 1030. Triamidophenol 1031. Chloramidophenole, Dichloramidophenole — 1032. Trichloramidophenol, Bromamidophenol, Dibromamidophenole, Nitroamidophenole — 1033. Dinitroamidophenole — 1034. Chlornitroamidophenol, Azoxyphenol — 1035. Azophenol — 1036. Hydrazophenol, Diazophenole — 1037. Oxyazobenzol — 1038. Azophenol, Benzolsulfonsäure, Phenolbidiazobenzol, Azophenin, Phenolazotoluol — 1039. Azophenin, Phenoldiazobenzoldiazotoluol, Dinitroamidophenolazoxylol — 1040. Kresole 1040. o-Kresol — 1040. m-Kresol — 1041. p-Kresol — 1042. Kresolderivate unbekannter Constitution — 1044. Phenole $C_8H_{10}O_2$. Xylenole — 1044. Aethylphenole — 1045. Phenole $C_9H_{12}O$. Mesitol, Pseudocumenol, Propylphenole — 1046. Phenole $C_{10}H_{14}O$. Thymol — 1048. Cymophenol, Carvol, Isobutylphenol — 1049. Phenole $C_{15}H_{24}O$. Cynanchol, Paracatol — 1051.

XXII. Thiophenole $C_nH_{2n-6}S$ und Sulfide — 1051. Thiophenol — 1052. Thiokresole — 1057. Thioxylenol, Thiophenole $C_9H_{12}S$, Thiophenole $C_{10}H_{14}S$ — 1058.

XXIII. Sulfone R_2SO_2 — 1059. Phenylsulfon — 1060. Tolylsulfon — 1061. Phenylxylylsulfon — 1062.

XXIV. Oxysulfone $(C_nH_{2n-7}O)_2$ — 1062. Oxysulfobenzid — 1062.

XXV. Phenolsulfonsäuren und Phenolschwefelsäuren $C_nH_{2n-6}SO_3$ — 1064. Phenolsulfonsäuren — 1065. Phenoldisulfonsäure — 1066. Phenoltrisulfonsäure, Phenoltetrasulfonsäure, Sulfonsäuren der Phenoläther — 1067. Sulfonsäuren der Substitutionsprodukte des Phenols — 1068. Kresolsulfonsäuren — 1073. Sulfonsäuren der Phenole $C_8H_{10}O$, $C_9H_{12}O$, $C_{10}H_{14}O$ — 1075.

XXVI. Aromatische Alkohole $C_nH_{2n-6}O$ — 1077. Benzylalkohol — 1077. Aether des Benzylalkohols — 1078. Benzylmercaptan — 1079. Aether des Benzylmercaptans, Benzylsulfid, Benzylsulfon — 1080. Benzylsulfid, Benzylsulfonsäure, Benzylsulfinsäure, Benzylselenocyanid, Benzylselenid — 1081. Benzylselenige Säure, Substitutionsprodukte des Benzylalkohols — 1082. Alkohole $C_8H_{10}O$ — 1084. Alkohole $C_9H_{12}O$, $C_{10}H_{14}O$, Phellylalkohol, Sycocerylalkohol — 1085.

XXVII. Aromatische Säuren $C_nH_{2n-8}O_2$ — 1085. Benzoësäure — 1085. Benzoylfluorid, Benzoylchlorid — 1092. Benzoylbromid, Benzoyljodid, Benzoylnitril, Benzoylcyanid, Benzoylrhodanid — 1093. Benzoësäureanhydrid, Benzoylhyperoxybenzoyl — 1094. Benzamid — 1095. (Alkylderivate des Benzamids — 1095. Benzoylderivate des Benzamids — 1098. Säurederivate des Benzamids — 1099. Verbindungen des Benzamids mit Aldehyden — 1102. Benzoylderivate des Hydroxylamins — 1103). Benzoylnitril — 1106. Isobenzonitril — 1108. Substitutionsprodukte der Benzoësäure — 1108. (Fluorbenzoësäure, Chlorbenzoësäure — 1108. Dichlorbenzoësäure — 1110. Trichlorbenzoësäure, Tetrachlorbenzoësäure, Brombenzoësäure — 1111. Dibrombenzoësäure — 1112. Tribrombenzoësäure, Pentabrombenzoësäure — 1113. Chlorbrombenzoësäure, Dibromchlorbenzoësäure, Nitrobenzoësäure — 1114. Dinitrobenzoësäure — 1117. Trinitrobenzoësäure, Chlornitrobenzoësäure — 1118. Trichlornitrobenzoësäure, Bromnitrobenzoësäure — 1119. Dibromnitrobenzoësäure, Jodnitrobenzoësäure, Amidobenzoësäure — 1120. Diamidobenzoësäure — 1131. Triamidobenzoësäure, Chloramidobenzoësäure — 1132. Trichloramidobenzoësäure, Bromamidobenzoësäure, Dibromamidobenzoësäure, Tribromamidobenzoësäure — 1133. Tribromdiamidobenzoësäure, Jodamidobenzoësäure, Diamidobenzoësäure, Nitroamidobenzoësäure — 1134. Dinitroamidobenzoësäure — 1135. Nitrodiamidobenzoësäure, Azoxybenzoësäure, Diazoxybenzoësäure, Azobenzoësäure — 1136. Hydrazobenzoësäure — 1137. Diazobenzoësäure — 1138. Diazoamidobenzoësäure, Diazobenzolamidobenzoësäure — 1140. Hydrazinbenzoësäure — 1141. Thiobenzoësäure — 1142. Dithiobenzoësäure — 1143. Sulfobenzoësäure — 1145. Disulfobenzoësäure — 1148. Chlorsulfobenzoësäure, Bromsulfobenzoësäure — 1149. Brombenzoësulfinsäure — 1150. Nitrosulfobenzoësäure, Amidosulfobenzoësäure, Chloramidosulfobenzoësäure, Sulfobenzidcarbonsäure, Sulfobenziddicarbonsäure, Selenbenzoësäure — 1151). Benzoylsäuren (Hippursäure — 1151. Benzoylleucin, Benzoylglykolsäure — 1156. Benzoylmilchsäure, Dibenzoyldiamidobrenztraubensäure, Benzoylcholsäure, Benzoylweinsäure — 1157. Benzoyltraubensäure, Benzoyldesoxalsäure, Benzoylcarbaminsäure — 1158. Benzoylallophansäure — 1159). Benzoylsulfonsäuren: (Benzoylisäthionsäure, Benzoylsulfamidsäure, Benzoylphenolsulfonsäure, Benzoylthymolsulfonsäure — 1159). Säuren $C_8H_8O_2$ (o-Toluylsäure, m-Toluylsäure — 1160. p-Toluylsäure — 1162. α -Toluylsäure — 1163). Säuren $C_9H_{10}O_2$ (Mesitylensäure — 1172. Xylylsäure — 1174. Aethylbenzoësäure, Hydroxymethylbenzoësäure — 1175. Hydratropasäure — 1180. Lauroxylsäure — 1181). Säuren $C_{10}H_{12}O_2$

säure. Isodurylsäure, Cuminsäure — 1181. Propylbenzoësäuren, Methylhydrozimmtsäure, Methylbenzylessigsäure — 1184). Säuren $C_{11}H_{14}O_2$ (Carbocymolsäure — 1184. Cuminsäure. Phenylvaleriansäure, Aethylphenylpropionsäure, Dimethylbenzylessigsäure, Diäthylbenzoësäure — 1185). Säuren $C_{12}H_{16}O_2$, $C_{13}H_{18}O_2$ — 1185. Säuren $C_{14}H_{20}O_2$ — 1186.

III. Anhydrobasen $R \begin{smallmatrix} \diagup N \diagdown \\ O \end{smallmatrix} CR_1$ — 1186.

IX. Thioanhydrobasen $R \begin{smallmatrix} \diagup N \diagdown \\ S \end{smallmatrix} CR_1$ — 1186. Methenylamidothiophenol — 1186.

Propenylamidothiophenol, Pentenylamidothiophenol — 1187. Oxalamidothiophenol, Tetronamidothiophenol, Benzenylamidothiophenol, Tolenylamidothiophenol, Methenylamidothiokresol — 1188. Aethenylamidothiokresol, Benzenylamidothiokresol — 1189.

LXX. Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-8} . Phenylenderivate 1189 (Phenylenderivate: 1189. Azophenylen. Hydrazophenylen — 1190). Styrol — 1191. Allyl — 1192. Kohlenwasserstoffe $C_{10}H_{12}$, $C_{11}H_{14}$, $C_{12}H_{16}$, $C_{13}H_{18}$ 1193. Kohlenwasserstoffe $C_{14}H_{20}$, $C_{15}H_{22}$ — 1194.

XI. Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-10} . Phenylacetylen — 1194. Kohlenwasserstoffe $C_{17}H_{14}$, $C_{14}H_{10}$, $C_{20}H_{16}$, $C_{26}H_{22}$ — 1195.

XII. Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-12} . Naphtalin — 1196. Additionsprodukte des Naphtalins 1199. Naphtalinhydrür 1199. Dichlornaphtaldehyd, Naphtenhydrin, Naphtenalkohol 1200. Chlorderivate des Naphtalins 1201. Bromide des Naphtalins 1204. Jodnaphtalin, Nitrosonaphtalin, Nitroderivate des Naphtalins — 1206. Derivate: Naphtylamine 1208. Substitutionsprodukte der Naphtylamine 1208. Alkylderivate der Naphtylamine 1211. Säurederivate des α -Naphtylamins 1211. Naphtylamide 1216. Säurederivate des β -Naphtylamins — 1216. α -Naphtylaldehyd, Diamidonaphtalin — 1217. Triamidonaphtalin, Tetramidonaphtalin, Derivate des Naphtalins 1218. Sulfonsäuren des Naphtalins — 1220. Sulfinsäuren des Naphtalins, Naphtylsulfone — 1226. Methylnaphtalin, Kohlenwasserstoffe $C_{17}H_{14}$, $C_{18}H_{16}$ — 1227.

XIII. Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-14} — 1228. Kohlenwasserstoffe $C_{17}H_{16}$. Diphenylenderivate des Diphenyls, Substitutionsprodukte — 1229. Amidodiphenyl 1231. Diphenyl (Benzidin) — 1232. Diphenylimid — 1234. Azoderivate des Diphenyls, Säuren des Diphenyls — 1237. Diphenylsulfinsäure 1239. Acenaphten — 1240. Kohlenwasserstoffe $C_{13}H_{12}$ 1240. Diphenylmethan 1240. Phenyltolyl — 1241. Kohlenwasserstoffe $C_{14}H_{14}$ — 1242. Diphenyläthan 1242. Dibenzyl 1243. Ditolyl 1243. Benzyltoluol 1246. Kohlenwasserstoffe $C_{15}H_{16}$ — 1247. Kohlenwasserstoffe $C_{16}H_{18}$ 1248. Kohlenwasserstoffe $C_{17}H_{20}$, $C_{18}H_{22}$, $C_{19}H_{24}$ 1249. Kohlenwasserstoffe $C_{20}H_{26}$ 1250.

XIV. Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-16} . Acenaphtylen, Petrocin — 1250. Fluoren — 1251. Methylendiphenyl, Sequoien 1252. Stilben — 1253. Diphenyläthylen — 1254. Phenyltolyläthylen, Ditolyläthylen, Dimethylstilben, Aethylantracenhydrür — 1255. Tetramethylstilben, Diäthylstilben, Isobutylantracenhydrür, Isoamylantracenhydrür, Kohlenwasserstoff $C_{24}H_{22}$ — 1256.

XV. Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-18} — 1256. Anthracen 1257. Phenanthren 1257. Synanthren, Isoanthracen, Tolan 1269. Methylantracen — 1270. Anthracen, Dimethylantracen, Dimethyltolan, Aethylantracen, Atronol — 1271. Isoanthracen, Reten 1272. Isoamylantracen 1273.

XVI. Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-20} . Fluoranthren 1274. Succisteren, Phenylanthracen — 1276. Diphenylbutin, Pseudophenanthren — 1277. Benzylnaphtalin, Benzylmethan, Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{14}$ 1278.

XVII. Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-22} 1278. Diacetenylphenyl, Pyren 1279. Triphenylbenzol 1280. Triphenylmethan — 1281. Benzyltriphenyl, Diphenyltolylmethan, Dibenzylbenzol, Dibenzyltoluol, Phenylditolylmethan 1286. Propyltriphenyl, Kohlenwasserstoff $C_{18}H_{16}$ 1287.

XIII. Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-24} . Chrysen — 1287. Isochrysen, Kohlenwasserstoffe $C_{17}H_{14}$, Diphenylphenylmethan — 1288. Diphenyltolylmethan, Benzylphenylmethan — 1289.

IX. Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-26} . Phenylantracen, Dinaphtyle 1289. Diphenylmethan — 1290. Benzylphenanthren, Dinaphtyläthan 1291.

XL. Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-28} . Dinaphtyläthylen, Diphenylnaphtylm — 1291.

XLI. Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-30} . Dinaphtylacetylen, Picen, Triphenylbenzerythren, Diphenylphenylenmethan, Tetraphenyläthan — 1292. Kohlenwasserstoffe $C_{28}H_{28}$ — 1293.

XLII. Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-32} . Dinaphtylanthrylen, Tetraphenyläthyläthan, Tetratolyläthylen, Tetraxyläthylen — 1293.

XLIII. Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-34} . Kohlenwasserstoff $C_{26}H_{18}$ — 1294.

XLIV. Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-36} . Kohlenwasserstoffe $C_{26}H_{16}$, $C_{32}H_{28}$ — 1294.

XLV. Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-38} . Kohlenwasserstoffe $C_{26}H_{14}$, $C_{32}H_{26}$ — 1294.

XLVI. Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-40} . Carbopetrocen 1294.

XLVII. Kohlenwasserstoff von unbekannter Zusammensetzung. Chrys — 1295.

Phenole mit 1 Atom Sauerstoff.

XLVIII. Phenole $C_nH_{2n-8}O$ — 1295. Vinylphenol, Allylphenol — 1296. Butylphenol — 1298.

XLIX. Phenole $C_nH_{2n-10}O$. α -Naphtol — 1299 (Aether des Naphtols, Substitutionsprodukte — 1300. Azoderivate, Schwefelderivate, Sulfonsäuren des α -Naphtols — 1304). β -Naphtol — 1305. Dimethylnaphtol — 1312.

L. $C_nH_{2n-14}O$. Oxydiphenyl — 1312. Benzylphenol, Benzylkresol, Tolylylphenol, Oxydibenzyl, Cuminyphenol — 1314.

LI. Phenol $C_nH_{2n-16}O$. Oxystilben 1314.

LII. Phenole $C_nH_{2n-18}O$. Anthrol, Anthranol, Phenanthrol — 1315.

Phenole mit 2 Atomen Sauerstoff.

LIII. Phenole $C_nH_{2n-6}O_2$. Brenzkatechin — 1316. Resorcin — 1319 (Substitutionsprodukte des Resorcins — 1321. Azoderivate — 1327. Schwefelderivate — 1328. Sulfonsäuren — 1330. Resorcin und Oxalsäure — 1331. Resorcin und Citronen — 1332). Hydrochinon — 1332 (Substitutionsprodukte — 1334. Thiohydrochinon — 1335. Sulfonsäuren des Hydrochinons — 1338). Oxyphenolderivate unbekannter Constitution — 1339. Homobrenzkatechin — 1339. Orcin — 1340. Hydrotoluchinon — 1346. α -Orcin, β -Orcin, Hydrophloron — 1347. Dioxyxylol, Oxythymol — 1348.

LIV. Phenole $C_nH_{2n-8}O_2$. Hesperetol, Eugenol 1348.

LV. Phenole $C_nH_{2n-12}O_2$. Dioxynaphtaline — 1350. Hydronaphtochinon — 1351.

LVI. Phenole $C_nH_{2n-14}O_2$. Diphenole — 1352 (Diphenylenoxyd und Derivate — 1354). Dioxydiphenylmethan — 1355. Dioxydibenzol, Diphenoläthan, Dithymol, Dithymoläthan — 1356.

LVII. Phenole $C_nH_{2n-16}O_2$. Methylendiphenylenoxyd, Diphenoläthylen, Dithymoläthylen — 1357.

LVIII. Phenole $C_nH_{2n-18}O_2$. Dioxyanthracene — 1357.

LIX. Phenole $C_nH_{2n-20}O_2$. Phenylennaphtylenoxyd — 1358.

LX. Phenol $C_nH_{2n-22}O_2$. Dioxytriphenylmethan — 1359.

LXI. Phenol $C_nH_{2n-26}O_2$. Dinaphtol, Dinaphtylenoxyd — 1359.

Phenole mit 3 Atomen Sauerstoff.

LXII. Phenole $C_nH_{2n-6}O_3$. Pyrogallol — 1360. Phloroglucin — 1364. Phloroglucin, Querciglucin, Phenoglucin, Methylpyrogallol, Trioxysisoxylol — 1367. Pyrogallol 1368.

LXIII. Phenol $C_nH_{2n-12}O_3$. Trioxynaphtalin 1368.

LXIV. Phenol $C_nH_{2n-22}O_3$. Triphenolmethan, Diphenolkresolmethan 1368.

Phenole mit 4 Atomen Sauerstoff.

LXV. Phenol $C_nH_{2n-8}O_4$. Tetraoxybenzol — 1369.

LXVI. Phenol $C_nH_{2n-8}O_4$. Naphtenalkohol — 1369.

LXVII. Phenole $C_nH_{2n-14}O_4$. Dibrenzkatechin, Diresorcin — 1369. Dihydrochapparin — 1370.

LXVIII. Phenol $C_nH_{2n-22}O_4$. Tetraoxytriphenylmethan — 1370.

LXIX. Phenol $C_nH_{2n-26}O_4$. Dinaphtyldihydrochinon — 1370.

LXX. Phenole $C_nH_{2n-30}O_4$. Tetraoxytetraphenyläthan — 1370. Tetraphenyläthan — 1371.

LXXI. Phenol $C_nH_{2n-32}O_4$. Tetraoxytetraphenyläthylen — 1371.

Phenole mit 6 Atomen Sauerstoff.

LXXII. Phenole $C_nH_{2n-14}O_6$. Hexaoxydiphenyle — 1371.

Alkohole mit 1 Atom Sauerstoff.

LXXIII. Alkohole $C_nH_{2n-8}O$. Alkohol C_7H_8O , Styron — 1374. Alkohol $C_{10}H_{12}O$, Cholesterin — 1375. Phytosterin — 1377. Isocholesterin, Paracholesterin, Ambraïn Castorin — 1378.LXXIV. Alkohole $C_nH_{2n-14}O$. Diphenylcarbinol — 1379. Phenylbenzylcarbinol, Phenyltolylcarbinol, Dimethylbenzhydrol, Benzyltolylcarbinol — 1380.LXXV. Alkohole $C_nH_{2n-10}O$. Fluorenalkohol, Hydroanthranol — 1380. Alkohol $C_{14}H_{12}O$ — 1381.LXXVI. Alkohol $C_nH_{2n-20}O$. Phenylnaphtylcarbinol — 1381.LXXVII. Alkohole $C_nH_{2n-22}O$. Triphenylcarbinol, Malachitgrün — 1381. p-Rosanilin — 1384. Diphenyltolylcarbinol. — 1384. Rosanilin — 1384.LXXVIII. Alkohol $C_nH_{2n-24}O$. Hydrophenolphthalidinchlorid — 1388.LXXIX. Alkohol $C_nH_{2n-26}O$. Phenylanthranol — 1388.LXXX. Alkohol $C_nH_{2n-30}O$. Diphenylbenzhydrol — 1389.

Alkohole mit 2 Atomen Sauerstoff.

LXXXI. Alkohole $C_nH_{2n-6}O_2$. Phtalalkohol, Tolylenalkohol, Styrolenalkohol — 1389.LXXXII. Alkohole $C_nH_{2n-14}O_2$. Hydrobenzoïn — 1390. Isohydrobenzoïn — 1391. Acetophenonpinakon — 1392. Propylphenonpinakon, Hydrocuminoin — 1393.LXXXIII. Alkohol $C_nH_{2n-18}O_2$. Hydrophenanthrenchinon — 1393.LXXXIV. Alkohol $C_nH_{2n-22}O_2$. Alkohol $C_{20}H_{18}O_2$ — 1393.LXXXV. Alkohol $C_nH_{2n-30}O_2$. Benzpinakon — 1393. Phenyltolylpinakon, Desoxybenzoïnpinakon — 1394.LXXXVI. Alkohol $C_nH_{2n-42}O_2$. Phenylnaphtylpinakon 1395.

Alkohole mit 3 Atomen Sauerstoff.

LXXXVII. Alkohole $C_nH_{2n-6}O_3$. Benzenylalkohol, Stycerin — 1395.

Phenolalkohole mit 2 Atomen Sauerstoff.

LXXXVIII. Phenolalkohole $C_nH_{2n-6}O_4$. Saligenin — 1395. Oxybenzylalkohol — 1396. Anisalkohol, Anisamin, Homosaligenin — 1397.LXXXIX. Phenolalkohol $C_nH_{2n-14}O_4$. Benzhydrylphenol — 1397.XC. Phenolalkohol $C_nH_{2n-18}O_4$. Oxyhydranthranol — 1398.XCI. Phenolalkohol $C_nH_{2n-18}O_4$. Oxyanthranol — 1398.XCII. Phenolalkohol $C_nH_{2n-26}O_4$. Monoxyphenylanthranol — 1398.

Phenolalkohole mit 3 Atomen Sauerstoff.

XCIII. Phenolalkohol $C_nH_{2n-6}O_5$. Vanillylalkohol — 1398. Piperonylalkohol, Ty-aligenin — 1399.XCIV. Phenolalkohol $C_nH_{2n-8}O_5$. Coniferylalkohol — 1399.XCV. Phenolalkohol $C_nH_{2n-14}O_5$. Dioxybenzylalkohol — 1399.XCVI. Phenolalkohol $C_nH_{2n-18}O_5$. Desoxyalizarin — 1399.XCVII. Phenolalkohole $C_nH_{2n-22}O_5$. Benzaurin, Phenolphthalol — 1400.XCVIII. Phenolalkohol $C_nH_{2n-26}O_5$. Phenolphthalidin — 1400.

Phenolalkohole mit 4 Atomen Sauerstoff.

XCIX. Phenolalkohol $C_nH_{2n-14}O_4$. Hydrooxybenzoïn — 1401.C. Phenolalkohole $C_nH_{2n-22}O_4$. Aurin — 1401. Diphenolkresolcarbinol, Kresolsäure — 1403.

Phenolalkohol mit 5 Atomen Sauerstoff.

CI. Phenolalkohol $C_nH_{2n-22}O_5$. Resorcinbenzeïn — 1404.

Phenolalkohol mit 7 Atomen Sauerstoff.

CII. Phenolalkohol $C_nH_{2n-22}O_7$. Gallol — 1404.

Säuren mit 2 Atomen Sauerstoff.

CIII. Säuren $C_nH_{2n-10}O_2$. Zimmtsäure — 1405. Atropasäure, Isatropasäure

CII. Phenylcrotonsäuren, Propenylbenzoësäuren, Phenylangelikasäure — 1413. Hydro-

cinnamenylakrylsäure, Cumenylakrylsäure, Cumenylcrotonsäure, Cumenylangelikasäure, Copaivasäure, Pimarsäure — 1414. Sylbinsäure — 1415.

CIV. $C_nH_{2n-12}O_2$. Phenylpropiolsäure — 1415. Isatogensäure, Indoïn, Indoxylsäure, Cinnamenylakrylsäure — 1416. Cinnamenylcrotonsäure, Cinnamenylangelikasäure — 1417.

CV. Säuren $C_nH_{2n-14}O_2$. α -Naphtoësäure — 1417. β -Naphtoësäure — 1419.

CVI. Säuren $C_nH_{2n-16}O_2$. Diphenylcarbonsäuren — 1421. Diphenylelessigsäure, Benzylbenzoësäuren, Phenyltolylcarbonsäuren, Methyldiphenylelessigsäure — 1422. Dibenzylcarbonsäure, Phenylbenzylelessigsäure, Phenyltolylelessigsäure, Dibenzylelessigsäure, Aethylbenzylbenzoësäure, Carboxylphenyltolyltrichloräthan — 1423. Ditolylpropionsäure, Isobutylbenzylbenzoësäure, Diäthylphenylpropionsäure, Aethyloktoäthenylisopropylelessigsäure — 1424.

CVII. Säuren $C_nH_{2n-18}O_2$. Diphenylenessigsäure, Fluorensäure, Phenylzimmtsäure — 1424. Diäthylcarbobenzoësäure, Retensäure, Säure $C_{19}H_{20}O_2$, Dipropylcarbobenzoësäuren, Diisobutylcarbobenzoësäure, Diisoamylcarbobenzoësäure — 1425.

CVIII. Säuren $C_nH_{2n-20}O_2$. Anthracencarbonsäuren, Phenanthrencarbonsäuren — 1426. Atronsäure — 1427.

CIX. Säure $C_nH_{2n-22}O_2$. Idrylcarbonsäure — 1427.

CX. Säuren $C_nH_{2n-24}O_2$. Triphenylelessigsäure, Triphenylmethancarbonsäure — 1427. Phenylditolylelessigsäure — 1428.

Säuren mit 3 Atomen Sauerstoff.

CXI. Säuren $C_nH_{2n-8}O_3$ — 1428. Salicylsäure — 1430. (Verbindungen von Salicylsäure mit Säuren, Salicylanhydride — 1434. Salicylamid, Salicylanilid — 1435. Salicyltoluid, Salicylthiocarbimid, Salicylthioharnstoff, Benzoësalydamid, Gaultheriaöl und Benzamid, Cuminsalydamid, Saliceïn des Dimethylanilins — 1436. Salicylsäure, Salicylnitril, Oxybenzenylamidothiophenol, Substitutionsprodukte der Salicylsäure — 1437. Diazosalicylsäure — 1443. Thiosalicylsäure, Salicylschwefelsäure, Salicylsulfonsäure — 1444). m-Oxybenzoësäure — 1444. p-Oxybenzoësäure — 1448. Oxytoluylsäuren — 1457. Oxyphenylelessigsäure, Oxymethylbenzoësäuren — 1460. Mandelsäure — 1461. Oxymesitylensäuren, Oxyxylylsäure, Xyletinsäure, Aethylphenolcarbonsäure, Melilotsäure — 1463. Hydrocumarsäure — 1465. (Tyrosin — 1465). Phloretinsäure — 1467. Isophloretinsäure — 1468. Acetophenoncarbonsäure, Phenylmilchsäuren — 1469. Atrolaktinsäure, Tropasäure — 1470. Alorcinsäure, Usnetinsäure, Glycyphyllsäure, Oxyphenylbuttersäure — 1471. Methyläthylsalicylsäure, Oxycuminsäure, Cumophenolcarbonsäure, Isooxycuminsäure, Thymooxycuminsäure — 1472. Propylphenolcarbonsäuren, Oxypropylbenzoësäure, Oxypropylphenylameisensäure, Methylbenzylglykolsäure — 1473. Oxyphenylvaleriansäure, Thymotinsäure, Carvakrotinsäure, Propylphenylglykolsäure, Benzylbuttersäure, Alantsäure — 1474.

CXII. Säuren $C_nH_{2n-10}O_3$ — 1475. Benzoylameisensäure — 1476. (Isatin — 1478. Indigblau — 1489. Indigweiß 1492). Cumarsäure — 1493. (Cumarin — 1494. Phenylloxakrylsäure — 1496. Oxyzimmtsäure, Acetylbenzoësäure — 1497. Toluylcarbonsäure, Propioncumarsäure, Homocumarsäure, Phenyloxycrotonsäure — 1498. Propiophenoncarbonsäure, Benzoylpropionsäure, Butyrcumarsäure, Benzylacetessigsäure, Valeriancumarsäure — 1499. Methylbenzylacetessigsäure, Aethylbenzylacetessigsäure, Pipitzahoïnsäure — 1500).

CXIII. Säuren $C_nH_{2n-12}O_3$. Cumarilsäure, Cinnamylameisensäure — 1500. Benzylidenacetessigsäure, Podocarpinsäure — 1501. Anacardsäure — 1502.

CXIV. Säuren $C_nH_{2n-14}O_3$. Oxynaphtoësäure — 1502.

CXV. Säuren $C_nH_{2n-16}O_3$. Benzilsäure, Benzhydrylbenzoësäure — 1503. Benzyl-oxybenzoësäure, Benzylkresotinsäure, Lapachosäure, Oxatolylsäure — 1504. Tetrahydrocornicularsäure, Cuminilsäure — 1505.

CXVI. Säuren $C_nH_{2n-18}O_3$ — 1505. Benzoylbenzoësäuren — 1506. Diphenylethylglykolsäure, Desoxybenzoïncarbonsäure — 1507. Toluylbenzoësäure, Phenylcumarsäure, Oxyphenylzimmtsäure — 1508. Hydrocornicularsäure, Duroylbenzoësäure, Dibenzylacetessigsäure — 1509.

CXVII. Säure $C_nH_{2n-20}O_3$. Diphenylenketoncarbonsäure — 1509.

CXVIII. Säuren $C_nH_{2n-22}O_3$. Naphtoylbenzoësäure, Triphenylcarbinolcarbonsäure — 1510. Oxydiphenylmethancarbonsäure — 1511. Säuren $C_{21}H_{15}O_3$, $C_{22}H_{20}O_3$ — 1512.

CXIX. Säure $C_nH_{2n-26}O_3$. Säure $C_{20}H_{12}Cl_3O_3$. — 1512.

CXX. Säure $C_nH_{2n-30}O_3$. Säure $C_{22}H_{14}O_3$ — 1512.

XXI. Säure $C_nH_{n-3}O_3$. Säure $C_{18}H_{12}O_3$ — 1512.

Säuren mit 4 Atomen Sauerstoff.

XXII. Säuren $C_nH_{n-6}O_4$ — 1512. Protokatechusäure — 1514. (Vanilinsäure, Fumarsäure — 1515. Piperonylsäure — 1516). Resorcylsäuren — 1519. Dioxy-
säure — 1520. Aescioxalsäure, Homooxysalicylsäure, Homoprotokatechusäure —
Oxymethylsalicylsäuren — 1523. Oxymethyloxybenzoësäure, Oxymandelsäure,
insäure — 1524. (Erythrin, Pikroerythrin — 1525. Lecanorsäure, Gyrophorsäure
71. Paraorsellinsäure, Berberinsäure, Dehydracetsäure — 1527. Hydrophthalsäure
8. Hydroterephthalsäure, Hydrokaffeesäure, Umbellsäure, Phenylglycerinsäure —
Atroglycerinsäure, Everninsäure, Homohydrokaffeesäure — 1530. Piperhydronsäure,
opocholsäure — 1531.

XIII. Säuren $C_nH_{n-10}O_4$. A. Einbasische Säuren. Kaffeesäure — 1532.
Elliferonsäure — 1534. Oxycumarinsäure, Homokaffeesäure, Eugetinsäure, Homoacet-
perin, Hydropiperinsäure — 1535. Dioxyphenylangelikamethylenäthersäure — 1536.

B. Zweibasische Säuren. Phthalsäure — 1536. Isophthalsäure — 1544.
Phthalsäure — 1547. Uvitinsäure — 1548. Xylidinsäuren, Toluylendicarbonsäure,
terephthalsäure, Isuvitinsäure, Cumidinsäure — 1550. Xylendicarbonsäure, Hydro-
dicarbonsäure, Benzylmalonsäure, Phenylbernsteinsäure — 1551. Methylbenzylmalon-
Gurjunsäure, Metacopaivasäure, Chinovasäure — 1552.

C. Einbasische Säuren (Aldehydsäuren). Aldehydosalicylsäure, Aldehydo-
benzoësäure — 1553. Oxyacetophenoncarbonsäure — 1554.

XIV. Säuren $C_nH_{n-12}O_4$. Parellsäure, Zimmtcarbonsäure, Phenylfumarsäure —
Benzylidenacetessigsäure, Piperinsäure, Benzoylacetessigsäure — 1555.

XXV. Säuren $C_nH_{n-14}O_4$. Phthalylessigsäure — 1555. Phthalylpropionsäure, Gua-
zonsäure — 1556. Elemisäure — 1557.

XVI. Säuren $C_nH_{n-16}O_4$. Naphtalindicarbonsäuren, Naphtalsäure — 1557. Di-
phenylbenzoësäure — 1558.

XVII. Säuren $C_nH_{n-18}O_4$. Diphenylcarbonsäure, Diphensäure — 1558. Isodiphen-
— 1560. Benzylisophthalsäure, Benzoylterephthalsäure, Dibenzyldicarbonsäuren —
Aethylenbenzylcarbonsäure — 1562.

VIII. Säuren $C_nH_{n-20}O_4$. Säuren $C_{15}H_{10}O_4$. Diphenylfumarsäure — 1562.

XIX. Säuren $C_nH_{n-22}O_4$. Anthrachinoncarbonsäuren — 1563. Phenanthren-
dicarbonsäure, Methylantrachinoncarbonsäure, Poliporsäure — 1564.

XXX. Säuren $C_nH_{n-24}O_4$. Dioxytriphenylmethancarbonsäure — 1565. Kresol-
in — 1566.

XXI. Säuren $C_nH_{n-26}O_4$. Säuren $C_{20}H_{14}O_4$ — 1566. Orcinphtalin — 1567.

XXII. Säuren $C_nH_{n-28}O_4$. Dibenzoylbenzoësäuren — 1567.

Säuren mit 5 Atomen Sauerstoff.

XXIII. Säuren $C_nH_{n-8}O_5$. Gallussäure — 1567 (Tannin — 1570). Pyrogallol-
säure, Cinchonsäure — 1571. Normekoninsäure (Mekoninsäure) — 1572. Hydro-
trisäure, Säure $C_{11}H_{14}O_5$ — 1573.

XXIV. Säuren $C_nH_{n-10}O_5$ — 1573. Oxyphthalsäure — 1574. Oxyisophthalsäuren
77. Oxyterephthalsäure — 1576. Quercimerinsäure, Noropiansäure — 1577. Iso-
mansäure, Dioxybenzoylcarbonsäure, Oxyuvitinsäuren — 1579. Homoisophthalsäure
89. Benzhydrylicarbonsäure, Benzyltartronsäure, Larixinsäure, Plumeriasäure —
Gotarinsäure, Sinapinsäure, Benzhydrylpropioncarbonsäure, Säure $C_{17}H_{14}O_5$, Filix-
— 1582. Hydroxydibenzoësäure — 1583.

XXV. Säuren $C_nH_{n-12}O_5$. Opinsäure, Säure $C_9H_6O_5$, Benzoylessigcarbonsäure,
oxynaphtalinsäure — 1583. Benzoylpropioncarbonsäure, Säure $C_{17}H_{12}O_5$, Benzyl-
ecinsäure — 1584.

XXVI. Säuren $C_nH_{n-14}O_5$. Salylsäure, Dehydrocholalsäure — 1584.

XXVII. Säuren $C_nH_{n-16}O_5$. Säuren $C_{12}H_8O_5$, $C_{13}H_{10}O_5$, Anisilsäure — 1584.

XXVIII. Säuren $C_nH_{n-18}O_5$. Säuren $C_{11}H_4O_5$, $C_{14}H_{10}O_5$ — 1584. Säuren $C_{15}H_{12}O_5$,
säure, Guajakonsäure — 1585.

XXIX. Säuren $C_nH_{n-20}O_5$. Säuren $C_{15}H_{10}O_5$ — 1585. Benzoylcumidinsäure,
abietinsäure — 1586.

XXL. Säuren $C_nH_{n-22}O_5$. Oxyanthrachinoncarbonsäure — 1586.

CXLI. Säuren $C_nH_{2n-24}O_5$. Pulvinsäure — 1587. Phtaleinsäure — 1588. phtaleinsäure — 1590. Abietinsäure — 1591.

CXLII. Säuren $C_nH_{2n-26}O_5$. Säuren $C_{10}H_{14}O_5$ — 1592.

Säuren mit 6 Atomen Sauerstoff.

CXLIII. Säure $C_nH_{2n-8}O_6$. Oxykomensäure — 1592.

CXLIV. Säuren $C_nH_{2n-10}O_6$. Chelidonsäure, Resorcindicarbonsäure, Norhamälsäure — 1493. Isonorhemipinsäure, Hydrochinondicarbonsäure, Säure $C_{10}H_{10}O_6$, Säure — 1595.

CXLV. Säuren $C_nH_{2n-12}O_6$. Trimesinsäure — 1595. Trimellithsäure, Hemimellithsäure — 1596. Aldehydo-Oxyisophtalsäure, Isophtalelessigsäure, Naphtoxalsäure, naphtalinsäure, Phenylcarboxybernsteinsäure — 1597. Cholansäure — 1598.

CXLVI. Säuren $C_nH_{2n-14}O_6$. Limmetsäure, Corticinsäure — 1598.

CXLVII. Säuren $C_nH_{2n-16}O_6$. Graphitsäure, Rufohydroellagsäure, Succinylsuccinsäure — 1599. Hydrocumarinsäure, Aethylenbenzhydrylicarbonsäure — 1600.

CXLVIII. Säuren $C_nH_{2n-22}O_6$. Alizarincarbonsäure, Purpuroxanthincarbonsäure — 1600. Diphtalylsäure, Aethylenbenzoylcarbonsäure — 1601.

CXLIX. Säuren $C_nH_{2n-24}O_6$. Anthrachinondicarbonsäure, Säure $C_{20}H_{16}O_6$ — 1600.

CL. Säuren $C_nH_{2n-26}O_6$. Fluoresceinsäure — 1602. Hydrochinonphtalsäure, Säure $C_{22}H_{18}O_6$ — 1605. Säure $C_{23}H_{20}O_6$ — 1606.

CLI. Säure $C_nH_{2n-38}O_6$. Phenenyltribenzoësäure — 1607.

CLII. Säure $C_nH_{2n-50}O_6$. Amarsäure, Isobutylamarsäure — 1607.

Säuren mit 7 Atomen Sauerstoff.

CLIII. Säure $C_nH_{2n-8}O_7$. Cholesterinsäure — 1607.

CLIV. Säuren $C_nH_{2n-10}O_7$. Mekonsäure — 1608. Gallocarbonsäuren, Ipecacuanhasäure — 1609.

CLV. Säuren $C_nH_{2n-12}O_7$. Phenoltricarbonsäure, Säure $C_{18}H_{24}O_7$ — 1609.

CLVI. Säuren $C_nH_{2n-18}O_7$. Glaukomelansäure — 1610. Glaukohydroellagsäure, Usninsäuren, Barbatinsäure — 1611.

CLVII. Säuren $C_nH_{2n-20}O_7$. Quercetinsäure, Carbonusninsäure, Zeorin, Saccarinsäure — 1612.

CLVIII. Säure $C_nH_{2n-22}O_7$. Purpurincarbonsäure — 1613.

CLIX. Säuren $C_nH_{2n-26}O_7$. Gallin, Phloroglucinphtalin — 1613.

CLX. Säure $C_nH_{2n-30}O_7$. Fluoresceincarbonsäure — 1613.

Säuren mit 8 Atomen Sauerstoff.

CLXI. Säuren $C_nH_{2n-8}O_8$. Dicarbontetracarbonsäure, Camphoglykur — 1614.

CLXII. Säuren $C_nH_{2n-10}O_8$. Hydropyromellithsäure, Hydroprehnitsäure, mellophansäure, Helianthsäure — 1615.

CLXIII. Säuren $C_nH_{2n-14}O_8$. Pyromellithsäure (Pyromellithsäure und Nephelinsäure) — 1615. Prehnitsäure, Mellophansäure — 1616. Rhodotannsäure — 1617.

CLXIV. Säuren $C_nH_{2n-16}O_8$. Hydorrufigallussäure, Isohydorrufigallussäure — 1617.

CLXV. Säuren $C_nH_{2n-20}O_8$. Catrarsäure, Atranorsäure — 1617.

CLXVI. Säure $C_nH_{2n-22}O_8$. Ellagsäure — 1618.

CLXVII. Säuren $C_nH_{2n-26}O_8$. Phloroglucinphtalein, Hydrogallein — 1619.

CLXVIII. Säure $C_nH_{2n-28}O_8$. Gallein, Cörulein, Cörolin — 1620.

Säuren mit 9 Atomen Sauerstoff.

CLXIX. Säuren $C_nH_{2n-10}O_9$. Chinäthonsäure — 1621.

CLXX. Säure $C_nH_{2n-12}O_9$. Prehnomalsäure — 1621.

CLXXI. Säuren $C_nH_{2n-14}O_9$. Callutannsäure, Biliansäure — 1621.

CLXXII. Säuren $C_nH_{2n-18}O_9$. Gallaktinsäure — 1622.

CLXXIII. Säuren $C_nH_{2n-24}O_9$. Eupittonsäure — 1622.

Säuren mit 10 Atomen Sauerstoff.

CLXXIV. Säure $C_nH_{2n-6}O_{10}$. Opheliasäure — 1623.

CLXXV. Säure $C_nH_{2n-14}O_{10}$. Patellarsäure — 1623.

CLXXVI. Säure $C_nH_{2n-16}O_{10}$. Carminsäure — 1623.

(LXXVII. Säure $C_nH_{7n-22}O_{10}$. Euxanthinsäure 1625.

(LXXVIII. Säure $C_nH_{7n-40}O_{10}$. Diresorcinphtalin — 1627.

Säure mit 11 Atomen Sauerstoff.

(LXXIX. Säure $C_nH_{7n-40}O_{11}$. Diresorcinphtalein — 1627.

Säuren mit 12 Atomen Sauerstoff.

(LXXX. Säure $C_nH_{7n-48}O_{12}$. Aescinsäure — 1627.

(LXXXI. Säuren $C_nH_{7n-12}O_{12}$. Hydromellithsäure — 1627. Isohydromellithsäure — 1628.

(LXXXII. Säure $C_nH_{7n-14}O_{12}$. Amygdalinsäure — 1628.

(LXXXIII. Säuren $C_nH_{7n-18}O_{12}$. Mellithsäure — 1628. Jervasäure 1630.

(LXXXIV. Säure $C_nH_{7n-20}O_{12}$. Luteinsäure — 1630.

Säure mit 16 Atomen Sauerstoff.

(LXXXV. Carmufelsäure — 1630.

(LXXXVI. Einzelne Säuren. Agaricinsäure, Atractylsäure, Düngersäure, Nartheciumsäure, Phyllinsäure, Phytolaccasäure — 1631. Rubichlorsäure — 1632.

Aldehyde mit 1 Atom Sauerstoff.

(LXXXVII. Aldehyde $C_nH_{7n-8}O$. Benzaldehyd — 1632 (Verbindungen mit Blausäure — 1634, mit Ammoniak — 1635, mit Alkoholbasen — 1641, mit Säureamiden — 1642 mit Aldehyd- und Acetonamin, mit Alkoholen — 1643, mit Säuren — 1644, Substitutionsprodukte des Bittermandelöls — 1644). Aldehyde C_nH_nO — 1646. Hydrozimtaldehyd, Cuminaldehyd — 1647.

(LXXXVIII. Aldehyd $C_nH_{7n-10}O$. Zimmtaldehyd — 1648.

(LXXXIX. Aldehyd $C_nH_{7n-14}O$. Naphtaldehyd — 1649.

CLC. Aldehyd $C_nH_{7n-16}O$. Diphenylessigaldehyd 1650.

Aldehyde mit 2 Atomen Sauerstoff.

(XC. Aldehyde $C_nH_{7n-8}O_2$ — 1650. Oxybenzaldehyd — 1651. Aldehyde $C_nH_nO_2$ — 1658.

Aldehyde mit 3 Atomen Sauerstoff.

(XCII. Aldehyde $C_nH_{7n-10}O_3$ — 1659. Protokatechualdehyd — 1660 (Vanillin — 1660. Piperonal — 1662). Dioxybenzaldehyd — 1663. Aldehyde $C_nH_nO_3$ — 1665.

Aldehyde mit 4 Atomen Sauerstoff.

(XCIII. Aldehyde $C_nH_{7n-10}O_4$. Resorcyldialdehyd, Orcendialdehyd — 1666.

Ketone und Oxyketone.

(XCIV. Ketone $C_nH_{7n-8}O$. Acetophenon — 1667. Ketone $C_9H_{10}O$, $C_{10}H_{12}O$ — 1671. Ketone $C_{11}H_{14}O$. Keton $C_{13}H_{18}O$ — 1672.

(XCV. Keton $C_nH_{7n-10}O$. Acetcinnamon — 1672.

(XCVI. Keton $C_nH_{7n-12}O$. Benzylidenmesityloxyd — 1672.

(XCVII. Ketone $C_nH_{7n-16}O$. Benzophenon — 1673. Ketone $C_{14}H_{18}O$ — 1679. Ketone $C_{15}H_{20}O$ — 1688. Ketone $C_{16}H_{22}O$, $C_{17}H_{24}O$ — 1689. Keton $C_{20}H_{26}O$ — 1690.

(XCVIII. Ketone $C_nH_{7n-18}O$. Diphenylenketon — 1690. Oxanthranol — 1691. Benzylidenacetophenon — 1692.

(XCIX. Keton $C_nH_{7n-20}O$. Dibenzylidenacetone — 1692.

(C. Ketone $C_nH_{7n-22}O$. Phenylnaphtylketone, Benzylnaphtylketon — 1693.

(CI. Ketone $C_nH_{7n-24}O$. Ketone $C_{19}H_{26}O$ — 1693.

(CII. Ketone $C_nH_{7n-26}O$. Phenylloxanthranol — 1693.

(CIII. Ketone $C_nH_{7n-28}O$. Dinaphtylketone — 1695.

(CIV. Ketone $C_nH_{7n-32}O$. Diphenylphenylketon, Benzpinakolin — 1695. Phenylmethylpinakoline — 1696.

Diketone und Oxydiketone — 1696.

(CV. Diketone $C_nH_{7n-12}O_2$ — 1697. Methylenphtalyl, Diketon $C_{11}H_{10}O_2$ — 1697.

(CVI. Diketon $C_nH_{7n-16}O_2$. Benzfural 1698.

(CVII. Diketone $C_nH_{7n-18}O_2$. Benzil — 1698. Cuminyll — 1700.

(CVIII. Diketone $C_nH_{7n-20}O_2$. Diketone $C_{22}H_{24}O_2$, $C_{21}H_{22}O_2$, Duryldibenzoyl — 1701.

(CIX. Diketon $C_nH_{7n-24}O_2$. Dibenzoyldiphenyl — 1702.

Chinone.

CCX. Chinone $C_nH_{2n-8}O_2$. Chinon $C_6H_4O_2$ — 1702. (Chinon und Phenole — 1708. Oxychinone — 1710). Toluchinon — 1712. Xylochinon — 1713. Thymochinon — 1714.

CCXI. Chinone $C_nH_{2n-14}O_2$. α -Naphtochinon — 1716. β -Naphtochinon — 1722. Guajenchinon — 1725.

CCXII. Chinone $C_nH_{2n-16}O_2$ — 1725.

CCXIII. Chinone $C_nH_{2n-18}O_2$. Fluorenychinon, Methylen-diphenylenchinon — 1725.

CCXIV. Chinone $C_nH_{2n-20}O_2$. Anthrachinon — 1726. (Oxyanthrachinone — 1732. Dioxyanthrachinone — 1735. Trioxyanthrachinone — 1744. Tetraoxyanthrachinone — 1746. Hexaoxyanthrachinon — 1747). Isoanthrachinon, Phenanthrenchinon — 1748. Chinone $C_{16}H_{10}O_2$ — 1751. Dioxymethylantrachinone (Methylalizarin, Methylchinizarin, Chrysophansäure) — 1752. Dimethylantrachinon — 1754.

CCXV. Chinone $C_nH_{2n-22}O_2$. Fluoranthenchinon, Chinon $C_{16}H_{10}O_2$ — 1754. Ammoniakderivate des Chinons $C_{16}H_{10}O_2$, Oxychinon $C_{16}H_{10}O_2$ — 1755.

CCXVI. Chinon $C_nH_{2n-24}O_2$. Pyrenchinon — 1756.

CCXVII. Chinon $C_nH_{2n-26}O_2$. Chrysochinon — 1756.

CCXVIII. Chinon $C_nH_{2n-32}O_2$. Picechinon — 1756.

CCXIX. Chinon $C_nH_{2n-38}O_2$. Chinon $C_{32}H_{26}O_2$ — 1757.

Campherarten.

CCXX. Campher $C_nH_{2n}O$. Menthol — 1757.

CCXXI. Campherarten $C_nH_{2n-2}O$. Borneol — 1758. Baldrianöl, Cajeputöl — 1760. Citronellol, Corianderöl, Galgantöl, Geraniol, Hopfenöl — 1761. Osmitesöl, Rainfarrenöl, Wurmsamenöl, Angusturaöl — 1762.

CCXXII. Campherarten $C_nH_{2n-4}O_2$. Laurineencampher — 1762. Linkscampher — 1766, inaktiver Campher, Alantol, Eucalyptol, Kamillenöl, Menthaöl, Myristicol, Pulegiumöl, Tanacetylhydrür — 1776. Campherarten $C_{16}H_{26}O$ — 1768.

CCXXIII. Terpene $C_{10}H_{16}$ — 1768. Terpentinöl — 1769. Isomere Modifikationen des Terpentinöls — 1774. Polymere Modifikationen des Terpentinöls — 1776. Künstlich dargestellte Terpene — 1777. Aetherische Oele, aus Terpenen bestehend — 1778.

CCXXIV. Aetherische Oele — 1782.

CCXXV. Kautschuk und Guttapercha — 1787. Balata — 1789.

CCXXVI. Harze und Balsame — 1789. Fossile Harze — 1798.

CCXXVII. Glukoside — 1799. Acorin, Aeskulin — 1799. Agoniadin, Amygdalin — 1801. Antiarin, Aphrodäscin — 1802. Apiin, Arbutin — 1803. Argyrascin, Bryonin, Caïncin, Camellin, Chinovin — 1804. Chiratin, Chitin, Glukosid in Cichoryum intybus — 1805. Colocynthin, Coniferin, Convallamarin, Convolvulin — 1806. Coriamyrtin, Crocin, Cyclamin — 1807. Daphnin, Datiscin — 1808. Digitalin, Dulcamarin, Ericolin, Fragarianin, Frangulin — 1809. Fraxin, Gentiopikrin, Gerbsäuren — 1810. (Chinagerbsäure — 1810. Chinovagerbsäure, Eichengerbsäure — 1811. Erlengerbstoff — 1812. Filixgerbsäure, Granatgerbsäure, Hopfengerbsäure, Kaffeegerbsäure — 1813. Nucitannin, Quebrachogerbsäure, Ratanhiagerbsäure, Rheumgerbsäure — 1814). Globularin, Glykolognose, Glykodrupose — 1814. Glycyrrhizinsäure, Gratiolin, Hederaglukosid — 1815. Helicin — 1816. Helleborein, Helleborin, Hesperidin — 1817. Jalapin — 1818. Indikan, Lokaïn, Lupinin — 1819. Menyanthin, Murrayin, Myronsäure — 1820. Ononin, Paridin, Parillin — 1821. Phillyrin, Phloridzin — 1822. Phrenosin — 1823. Pinipikrin, Podophyllin, Polychroit, Prophetin, Quercitrin — 1825. Rhinanthin, Robinin, Ruberythrinsäure, Rutin — 1827. Salicin — 1828. Saponin — 1829. Scillain, Sikimin, Sinalbin, Solanin — 1830. Sopharin, Syringin — 1831. Tampicin, Teläscin, Teucrin, Thevetin, Thujin — 1832. Turpethin, Urechitin, Waldivin — 1833. Weichselnfarbstoff, Xanthorhamnin — 1834. Xylostein, Zuckervanillinsäure — 1835.

CCXXVIII. Bitterstoffe und indifferente Stoffe. Absinthiin, Agaricin — 1835. Aloin — 1836. Anemonin, Apiol — 1837. Arnicin, Asaron, Asclepion, Athamantin — 1838. Baphiin, Betulin, Calycin — 1839. Cantharidin, Capsaicin — 1840. Cardol, Carotin, Caryophyllin — 1841. Cascarillin, Ceratophyllin, Cerin, Characin, Chimaphilin, Chrysin — 1842. Chrysophanin, Cnicin, Coccognin, Columbin, Cornin, Bestandtheile der Cotorinde — 1843. Cubebin — 1846. Bestandtheile der Ditarinde — 1847. Elaterin, Erythrocentaurin, Euphorbon, Excretin, Bestandtheile der Galgantwurzel — 1848. Gardenin, Gentisin — 1850. Glycyphyllin, Hartin, Helenin, Heraclin, Hopfenbitter, Ilixanthin — 1851. Iriscampher, Juglon, Ivaïn, Karakin, Kawaïn, Kosin — 1852. Lactucerin,

Laserpitin, Laurin — 1853. Ligustron, Limonin, Linin, Lycostearon, Mangostin, Marrubin — 1854. Myroxocarpin, Olivil, Onocerin, Ostruthin — 1855. Otobit, Oxycannabin, Pachymose, Panaquilon, Peucedanin, Physalin — 1856. Physodin, Pikrolichenin, Pikrotoxsin — 1857. Primulacampher, Pyroguajacin — 1858. Pyxoxanthin, Quassiin, Quercetacetin, Quercin, Roccellinin — 1859. Santonin — 1860. Scoparin, Scrophularin, Smilacin, Spergulin, Strophantin, Tulucunin, Urson — 1864. Vaccinin, Viscin, Xanthoxylin — 1865.

CCXXIX. Farbstoffe. a. Natürlich vorkommende Farbstoffe. Alkannin, Anacardiumfarbstoff, Farbstoffe des Auges — 1865. Baumwollsamensölffarbstoff, Betharrarfarbstoff, Bixin, Blumenblau, Blumengelb — 1866. Brasilin, Carthamin, Chicaroth — 1867. Chlorophyll — 1868. Colein, Curcumin, Euglenafarbstoff — 1869. Gallenfarbstoffe — 1870. Grönhartin, Hämatoxylin — 1872. Lithospermumfarbstoff, Lutein — 1873. Luteolin, Melanin, Orseille (Persio, Lackmus) — 1874. Palmellin, Punicin — 1875. Pycnyamin, Farbstoffe der Rosa gallica, Rubidin, Santalin — 1876. Tetronerythrin, Uromelanin, Urorubrohämatin, Weintraubenfarbstoff — 1877. Xylindein — 1878.

b. Künstlich dargestellte Farbstoffe. Aldehydgrün; Anilinbraun — 1878. Anilingrau, Anilinschwarz — 1879. Anthracenorange, Farbstoff aus Dimethylanilin und Chloranil. Lydin, Mauvanilin, Mauvein — 1880. Nigrosin, Phenocyanin, Safranin — 1881. Xylidinroth — 1882.

CCXXX. Gerbstoffe — 1882. Bablah, Birkengerbstoff, Dividivi, Eichengerbstoff — 1883. Gerbstoff des Erlenholzes, der Fichtenrinde, der Galläpfel, Gambir, Gelbholzgerbstoffe — 1884. Hopfengerbstoff, Kastaniengerbstoff, Katechu — 1886. Kino — 1888. Knopferin, Ledungerbstoff, Myrobolanen, Perseengerbstoff, Sumach, Theengerbstoff, Tormengerbstoff, Wallonen — 1889. Weichselengerbstoff, Weidengerbstoff, Weingerbstoff — 1890.

Stickstoffhaltige Verbindungen.

CCXXXI. Natürlich vorkommende Basen (Alkaloide) — 1890. Alkaloide a. Achillea moschata (Achillein, Moschatin) — 1891. Alkaloide in Aconitumarten — 1892. (Aconitin, Pikroaconitin — 1892. Pseudaconitin, Japaconitin — 1893). Alkaloide der Alstoniarinde — 1894. (Alstonin, Porphyrin, Alstonidin), Aribin, Alkaloide in Aspidosperma Quebracho — 1894. (Aspidospermin, Aspidospermatin, Aspidospermin — 1895. Hypoquebrachin, Quebrachin, Quebrachamin, Paytin, Paytamin, Atherospermin — 1896. Atropin — 1897. (Hyoscyamin, Hyoscin — 1901. Belladonin; Baptisiaalkaloide, Bebeerin, Berberisalkaloide — 1902. (Berberin — 1902. Oxyacanthin, Hydrastin — 1903). Boldin, Buxin, Capsicin — 1904. Chelerythrin, Chelidonium, Chinaalkaloide — 1905. (Chinin — 1906. Conchinin — 1913. Chinicin — 1914. Homöochinin, Hydroconchinin, Cinchonin — 1915. Cinchonidin — 1922. Homöocinchonidin — 1925. Aricin, Cusconin — 1926. Cusconidin, Cincholin, Cuscamin, Cuscamidin, Chinamin — 1927. Cinchamidin — 1928. Cinchotin, Hydrocinchonin, Conchinamin — 1929. Hydrochinin, Dicinchonin, Diconchinin, Javanin, Paricin — 1930). Cocaalkaloide (Cocain — 1930. Hygrin — 1931). Colchicin, Conessin — 1931. Corydalin, Crosoparin — 1933. Curarin, Cytisin, Delphiniumalkaloide — 1934. (Delphinin, Delphinidin, Delphisin, Staphisagrin — 1934). Ditaalkaloide (Ditamin, Echitamin, Echitean, Emetin — 1935. Ergotin, Erythrophlein, Esenbeckin, Eserin, Fumarin — 1936. Glaberrin, Glauciumalkaloide (Glaucin, Glaucopikrin), Granatwurzalkaloide, Harmalaalkaloide — 1937. (Harmin — 1938). Hefealkaloide, Hopfenalkaloide, Isopyrumalkaloide, Leichenalkaloide, Lobellin — 1939. Loturalkaloide, Loxopterygin, Lupinin — 1940. Lyopodin, Menisperm, Milch-Alkaloide, Nikotin — 1941. Oleandrin, Opiumalkaloide — 1942. (Morphin — 1944. Codein — 1948. Hydrocotarnin, Thebain — 1952. Pseudomorphin, Codamin — 1953. Laudanin, Laudanosin, Mekonidin, Papaverin — 1954. Lantopin, Protopin — 1955. Cryptopin, Narkotin — 1956. Oxynarkotin, Narcein — 1957. Ginkopin, Papaverosin — 1962). Pereiroalkaloide — 1962. Pilocarpusalkaloide, Pterin — 1963. Ratanhin — 1967. Roeadin, Ricinin, Samandarin, Saphorin, Sinapin — 1968. Spartein, Strophantusalkaloide, Strychnosalkaloide — 1969. (Strychnin — 1969. Brucin — 1973). Thalictrin, Taxin, Theobromin — 1975. Veratrumalkaloide — 1980. Vinin — 1982.

Basen mit 1 Atom Stickstoff.

CCXXXII. Basen $C_nH_{2n+1}N$. Trimethylbrompentenylbromid — 1983.
 CCXXXIII. Basen $C_nH_{2n-1}N$ — 1983. Aethoxyldiallylamin — 1984.
 CCXXXIV. Basen $C_nH_{2n-3}N$. Pyrrol — 1984. Homopyrrole — 1985. Furfurylamin, Dimethylpyrrol, Methylhydropyridin, Trimethylpyrrol, Dihydrolutidin, Aethylhydropyridin, Isoamylhydropyridin — 1986.

CCXXXV. Carbonsäuren der Basen $C_nH_{2n-3}N$. Carbopyrrolsäure — 1986. Homocarbopyrrolsäuren — 1989.

CCXXXVI. Basen $C_nH_{2n-5}N$. Pyridin — 1989. Pikoline — 1993. Lutidine — 1994. Collidine — 1995. Parvoline, Coridin, Rubidin, Viridin — 1996.

CCXXXVII. Monocarbonsäuren der Basen $C_nH_{2n-5}N$ — 1996. Pyridincarbon-säuren — 1997. Pikolincarbon-säure, Methylpyridincarbon-säure — 1998.

CCXXXVIII. Dicarbonsäuren der Basen $C_nH_{2n-5}N$. Cinchomeronsäure — 1998. Isocinchomeronsäure, Pyridindicarbon-säure, Lutidinsäure — 2000. Chinolinsäure, Beron-säure, Methylpyridindicarbon-säure, Methylchinolinsäure — 2001. Collidindicarbon-säure — 2002.

CCXXXIX. Tricarbon-säuren der Basen $C_nH_{2n-5}N$. Pyridintricarbon-säuren, Berberonsäure — 2002.

CCXL. Base $C_nH_{2n-7}N$. Tetrahydromethylchinolin 2003.

CCXLI. Basen $C_nH_{2n-9}N$. Methylketol — 2003. Base $C_{10}H_{11}N$ — 2004.

CCXLII. Carbonsäure der Basen $C_nH_{2n-9}N$. Chinolsäure — 2004.

CCXLIII. Basen $C_nH_{2n-11}N$. Basen C_9H_7N (Chinolin — 2005. Leukolin — 2013). Basen $C_{10}H_9N$ (Lepidin, Toluchinoline — 2014. Iridolin, Base $C_{10}H_9N$, Cincholepidin — 2015). Basen $C_{11}H_{11}N$ (Aethylchinolin — 2015. Dispolin, Kryptidin — 2016). Hydrocarbazol, Basen $C_{12}H_{13}N$, $C_{16}H_{21}N$ — 2016.

CCXLIV. Carbonsäuren der Chinolinbasen. Säuren $C_{10}H_7NO_2$. Chinolincarbon-säuren — 2016. Chinolinbenzcarbon-säuren — 2018. Oxycinchoninsäuren — 2019. Akridin-säure — 2021.

CCXLV. Base $C_nH_{2n-13}N$. Base $C_{13}H_{15}N$ — 2021.

CCXLVI. Base $C_nH_{2n-15}N$. Akridin — 2022.

CCXLVII. Basen $C_nH_{2n-17}N$. Naphtechinoline — 2023. Anthramin — 2024.

CCXLVIII. Base $C_nH_{2n-19}N$. Phenylchinolin — 2024.

CCXLIX. Base $C_nH_{2n-21}N$. Anthrachinolin — 2025.

CCL. Base $C_nH_{2n-23}N$. Base $C_{19}H_{15}N$ — 2025.

Basen mit 2 Atomen Stickstoff.

CCLI. Basen $C_nH_{2n-4}N_2$. Basen $C_6H_8N_2$ (o-Phenylendiamin — 2027. m-Phenylendiamin — 2029. [Substitutionsprodukte, Alkylderivate — 2029. Säurederivate — 2030. Azoderivate, Sulfonsäuren — 2031]. p-Phenylendiamin [Substitutionsprodukte — 2032. Alkylderivate, Farbstoffe aus p-Phenylendiamin — 2033. Säurederivate — 2035. Phenylendiamin und Benzaldehyd — 2037. Phenylendiaminderivate unbekannter Constitution], Ketin $C_6H_8N_2$, Ketindicarbon-säure — 2037). Basen $C_7H_{10}N_2$ (o-Toluyldiamin, m-Toluyldiamin — 2038. p-Toluyldiamin — 2042. Toluyldiamin unbekannter Constitution, Amidobenzylamin — 2043). Basen $C_8H_{12}N_2$ (Diamidoxylol — 2043. Base im Fuselöl, Dimethylketin — 2044). Basen $C_9H_{14}N_2$, $C_{10}H_{16}N_2$ — 2044. Dipropylketin — 2045.

CCLII. Basen $C_nH_{2n-6}N_2$. Benzenylamidin — 2045. Phenylacetamidin — 2047.

CCLIII. Basen $C_nH_{2n-8}N_2$. Amidine des Phenylendiamins (Methenylphenylendiamin, Aethenylphenylendiamin — 2048. Propenylphenylendiamin, Anhydrooxanilid, Benzenylphenylendiamin — 2049. Tolenylphenylendiamin, Oxybenzenylphenylendiamin, Phenylendiamintoluylsäure — 2051). Amidine des o-Toluyldiamins (Methenyltoluyldiamin, Aethenyltoluyldiamin — 2051. Pentenyltoluyldiamin, Anhydrooxtoluid, Benzenyltoluyldiamin — 2052. Tolenyltoluyldiamin — 2053). Amidine des Xylen-diamins, Benzenyldiphenylendiamin — 2054.

CCLIV. Aldehydine. Aldehydine des Phenylendiamins (Phenylfurfuraldehydin, Phenylbenzaldehydin, Phenylanisaldehydin — 2055). Aldehydine des o-Toluyldiamins — 2005.

CCLV. Basen $C_nH_{2n-10}N_2$. Paranilin — 2056.

CCLVI. Basen $C_nH_{2n-12}N_2$. Basen $C_{16}H_{20}N_2$, $C_{19}H_{26}N_2$ — 2057.

CCLVII. Basen $C_nH_{2n-14}N_2$. Phenanthroline — 2058.

CCLVIII. Basen $C_nH_{2n-16}N_2$. Basen $C_{16}H_{14}N_2$ (Tetrolidianil, Flavanilin — 2059. Tetroliditoyl — 2060).

CCLIX. Base $C_nH_{2n-24}N_2$. Base $C_{24}H_{24}N_2$ — 2061.

CCLX. Base $C_nH_{2n-30}N_2$. Base $C_{30}H_{26}N_2$ — 2061.

Basen mit 3 Atomen Stickstoff.

CCLXI. Basen $C_nH_{2n-3}N_3$. Triamidobenzole — 2062. Triamidotoluole — 2063.

CCLXII. Basen $C_nH_{2n-11}N_3$. Chrysotoluidin — 2064.

CLXIII. Basen $C_nH_{2n-22}N_3$. Chrysanilin — 2064.

Basen mit 4 Atomen Stickstoff.

CLXIV. Basen $C_nH_{2n-22}N_4$. Dibenzonyltoluylenamidin — 2067.

CLXV. Basen $C_nH_{2n-30}N_4$. Base $C_{79}H_{78}N_4$ — 2067.

Albuminate.

CLXVI. Albuminate $C_{77}H_{117}N_{11}SO_{22}$ — 2068. Albumin (Eieralbumin — 2072. Serumalbumin — 2074. Pflanzenalbumin — 2075). Fibrin (Blutfibrin — 2075. Pflanzenfibrin — 2076). Casein (Milchcasein — 2078. Pflanzencasein — 2082). Amyloide, Substanz — 2083. Globuline (Vitellin, Myosin, Serumglobulin — 2084. Pflanzenglobuline — 2085). Krystallisierte Proteinstoffe (Oxyhämoglobin — 2085. Methämoglobin — 2087. Hämoglobin — 2088. Hämochromogen, Hämatin — 2089. Hämatoïdin, Hämocyanin — 2090). Krystalloide — 2091).

CLXVII. Proteinstoffe der Bindegewebe. Glutin — 2092. Chondrin, Elastin — 2095. Keratin — 2096.

CLXVIII. Schwefelfreie Proteide. Colloïdin, Mucin — 2098. Metalbumin, Paralumin. Fibroin — 2099. Seidenleim, Hautfibroin, Coriin — 2100. Spongin, Conchudin. Hyalin, Nuclein — 2101. Invertin — 2102. Mykoprotein — 2103.

CLXIX. Umwandlungsprodukte der Albuminate. Syntonin — 2103. Peptone. Propepton, Pepton — 2104. Pepsin — 2105. Pepsinogen. Verbindung $C_{11}H_{22}N_2O_8$ — 2106. Verbindung $C_{16}H_{16}NO_8$. Umwandlungsprodukte des β -Eieralbumins durch Säuren und Alkalien — 2107. Pseudopepton, Pepton und Subpepton — 2107. Pflanzenpepsin. Pflanzenpepton — 2108).

CLXX. Aromatische Phosphorverbindungen. Phenylverbindungen (Phenylphosphohydrat, Verbindungen $C_{11}H_{11}P_2O_2$, Diphosphobenzol, Phosphobenzol, Phenylphosphin — 2109. Phosphenylchloride, Phosphenylbromide, Phosphenyljodid — 2110. Phosphenylsulfide, phosphenylige Säure — 2111. Phosphenylsäure — 2112. Methylphosphinchlorid, Dimethylphenylphosphin, Trimethylphenylphosphin, Diäthylphenylphosphin — 2113. Diphenylphosphin — 2114. Diphenylphosphinsäure, Triphenylphosphin — 2115. Benzylverbindungen, Tolyverbindungen — 2116. Xylverbindungen, Naphtylverbindungen — 2118.

CLXXI. Aromatische Arsine. Phenylverbindungen — 2119. Tolyverbindungen — 2122. Benzolverbindungen — 2124. Naphtylverbindung — 2125.

CLXXII. Aromatische Borverbindungen. Phenylverbindungen, Tolyverbindungen — 2125.

CLXXIII. Aromatische Siliciumverbindungen. Phenyl-, Tolyverbindungen — 2126.

CLXXIV. Aromatische Quecksilberverbindungen. Phenylverbindungen — 2126. Tolyverbindungen, Quecksilberxyl, Quecksilbercymyl, Naphtylverbindungen — 2128.

CLXXV. Zinnverbindungen. Phenylverbindungen — 2129.

Abkürzungen.

- A.* = LIEBIG's Annalen der Chemie (und Pharmacie) Band 1 (1832), 100 (1856) (1879/80).
- Spl.* = Supplementband. 1 (1861), 2 (1862/63), 3 (1864/65), 4 (1864/65), 5 (1866/67), 6 (1868), 7 (1870), 8 (1872). Jährlich 4—5 Bände.
- A. ch.* = Annales de chimie et de physique. 1 série (96 Bände) 1789—1815. — 2 série (75 Bände) 1816—1840. — 3 série (69 Bände) 1841—1863. — 4 série (30 Bände) 1864—1873. — 5 série. Seit 1874. Jährlich 3 Bände.
- Am.* = American chemical Journal. Vol. 1 (1879/80). Jährlich 1 Band.
- Am. Soc.* = Journal of the american chemical society.
- B.* = Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. Band 1 (1868). Jährlich 1 Band.
- Bl.* = Bulletin de la société chimique de Paris. Band 1—5 (1858/59—1863) unter dem Titel: Répertoire de chimie pure et appliquée. Seit 1864 unter dem Titel: Bulletin de la société chimique. Band 1—2 (1864). Jährlich 2 Bände.
- Chem. N.* = Chemical News. Band 1—2 (1860). Jährlich 2 Bände.
- C. r.* = Comptes rendus des séances de l'académie des sciences. Band 1 (1835), 2 (1836). Jährlich 2 Bände.
- D.* = DINGLER's polytechnisches Journal. Band 1 (1820), 79 (1841), 159 (1861). Jährlich 4 Bände.
- Fr.* = FRESENIUS Zeitschrift für analytische Chemie. Band 1 (1862). Jährlich 1 Band.
- G.* = Gazzetta chimica italiana. Band 1 (1871). Jährlich 1 Band.
- H.* = HOPPE-SEYLER's Zeitschrift für physiologische Chemie. Band 1 (1877/78). Jährlich 1 Band.
- J.* = Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie (Gießen, RICKER). Band 1 (1847/48), 2 (1849).
- J. pr.* = Journal für praktische Chemie. Band 1—108 (1834—1869). Jährlich 3 Bände. Neue Folge. Seit 1870; jährlich 2 Bände.
- J. Th.* = Jahresbericht über die Fortschritte der Thierchemie. Band 1 (1871).
- M.* = Monatshefte für Chemie. Band 1 (1880). Jährlich 1 Band.
- P.* = POGGENDORFF's Annalen der Physik und Chemie. 160 Bände (1824—1878). Band 1—3 (1824). Neue Folge (*P.* [2]) herausgegeben von G. WIEDEMANN. Band 1—2 (1877) 3—5 (1878). Jährlich 3 Bände.
- Dazu: *Beibl.* = Beiblätter. Band 1 (1877). Jährlich 1 Band.
- R.* = Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas. T. 1 (1882).
- Soc.* = Journal of the chemical society. Band 1—28 (1848—1875). Jährlich 1 Band. Seit 1876 (Band 29—30) jährlich 2 Bände.
- Z.* = Zeitschrift für Chemie, herausgegeben von BEILSTEIN, FITTIG und HÜBNER. Band 1—7 (1865—1871).
- Gm.* = L. GMELIN's Handbuch der organischen Chemie. 4. Auflage. Band 1—4 (1848—1866) und Supplementband 1—2 (1867—1868).
- Grh.* = GERHARDT, Traité de chimie organique. 4 Bände (1853—1856).
- Ж.* = Journal der russisch-chemischen Gesellschaft. Band 1 (1869). Jährlich 1 Band.
- cor.* = corrigirt. — *i. D.* = im Dampfe. — *a* = unsymmetrisch. — *s* = symmetrisch. — *v* = benachbart. — *m* = meta. — *o* = ortho. — *p* = para.

| | I | II | III | IV | V | VI | VII | VIII |
|------------------|---|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|-------------|---|
| 1. H = 1. | | | | | | | | |
| 2. Li = 7.007 | | Be = 9.008 | B = 10.941 | C = 11.974 | N = 14.021 | O = 15.963 | F = 18.984 | |
| 3. Na = 22.990 | | Mg = 24.305 | Al = 26.981 | Si = 28.086 | P = 30.974 | S = 32.065 | Cl = 35.46 | Fe = 55.847 Ni = 58.71 Co = 58.93 Cu = 63.54 |
| 4. K = 39.098 | | Ca = 40.078 | Sc = 44.956 | Ti = 47.88 | V = 50.942 | Cr = 52.00 | Mn = 54.938 | |
| 5. Cu = 63.546 | | Zn = 65.38 | Ga = 69.723 | | As = 74.922 | Se = 78.96 | Br = 79.904 | Rh = 101.07 Ru = 101.07 Pd = 106.32 Ag = 107.87 |
| 6. Rb = 85.468 | | Sr = 87.62 | Y = 88.906 | Zr = 91.224 | Nb = 92.906 | Mo = 95.94 | | |
| 7. Ag = 107.87 | | Cd = 112.411 | In = 114.818 | Sn = 118.710 | Sb = 121.757 | Te = 127.6 | J = 127.603 | |
| 8. Cs = 132.905 | | Ba = 137.327 | La = 138.905 | Ce = 140.12 | Pr = 140.908 | Th = 232.038 | | |
| 9. | | | | | Er = 167.259 | | | Ir = 192.22 Pt = 195.084 Os = 196.227 Au = 196.967 |
| 10. | | | | | Ta = 180.948 | W = 186.21 | | |
| 11. Au = 196.967 | | Hg = 200.59 | Tl = 204.384 | Pb = 207.2 | Bi = 208.98 | Po = 209 | | |
| 12. | | | | | Th = 232.038 | U = 238.029 | | |

HANDBUCH
DER
ORGANISCHEN CHEMIE.

I. ABTHEILUNG.

HANDBUCH

DER

ORGANISCHEN CHEMIE

VON

DR. F. BEILSTEIN

PROFESSOR DER CHEMIE AM TECHNOLOGISCHEN INSTITUTE ZU ST. PETERSBURG.

I. ABTHEILUNG.

EINLEITUNG. · SPECIELLER THEIL: FETTREIHE.

HAMBURG UND LEIPZIG,
VERLAG VON LEOPOLD VOSS.

1881.

EINLEITUNG.

Keinem der bisher bekannten Elemente kommt eine gleiche Fähigkeit, Verbindungen bilden, zu, wie dem Kohlenstoff. Ist schon jetzt die Zahl der Kohlenstoffverbindungen nach Tausenden zu schätzen, so gestatten unsere heutigen theoretischen Anschauungen leicht diese Zahl fast bis ins Unendliche zu steigern. Eine solche außergewöhnliche Menge von Verbindungen muss es natürlich wünschenswerth erscheinen lassen, die Kohlenstoffverbindungen von den übrigen Elementen getrennt abzuhandeln. Dies ist nun auch schon üblich gewesen, wenngleich die größte Mehrzahl der Kohlenstoffverbindungen in neuerer und neuester Zeit aufgefunden worden ist. Man hat bisher die Kohlenstoffverbindungen als „organische Verbindungen“ zusammengefasst und die Chemie des Kohlenstoffs als „organische Chemie“ bezeichnet. Der Grund dazu lag in dem Umstande, dass die seit der Einführung exakter Forschungsmethoden in die Chemie bekannten Kohlenstoffverbindungen (fast) sämmtlich dem Pflanzen- und Thierreiche entstammten. Das Wort „organische“ Verbindung barg aber noch einen anderen Sinn. Die verhältnissmässig einfacher zusammengesetzten Verbindungen der übrigen Elemente zeigen meist grössere Beständigkeit, namentlich im Verhalten gegen Hitze, als die Kohlenstoffverbindungen, und es gelang frühzeitig, zahlreiche Körper des Mineralreiches künstlich zu machen. Die Erfolglosigkeit analoger synthetischer Versuche in der „organischen“ Chemie führte dazu, bei der Bildung von Kohlenstoffverbindungen die Wirkung einer besonderen Kraft — der Lebenskraft — anzunehmen. WÖHLER's folgenschwere Entdeckung der künstlichen Bildung des Harnstoffes aus unorganischen Elementen (1828) untergrub zwar den Glauben an diese Kraft, aber trotz mancher bald nachher gelungenen Synthesen, so z. B. der Essigsäure u. a., definirte doch noch 1849 BERZELIUS in seinem Handbuche die organische Chemie als die Chemie der Körper, welche unter dem Einflusse der Lebenskraft gebildet werden. Diese Definition ist rasch unhaltbar geworden, da die Lebenskraft als überflüssig verschwunden. Immer zahlreicher wurden die Fälle künstlicher Bildung und Nachbildung von „organischen“ Verbindungen, so dass man überzeugte, dass in der organischen Chemie dieselben Kräfte und Gesetze herrschen, wie in der unorganischen. Man musste daher nach anderen Unterscheidungsgründen suchen. Schon LAVOISIER, der grosse Reformator unserer Wissenschaft, hatte beobachtet, dass alle organischen Körper bei ihrer Verbrennung Kohlensäure entwickeln. Was wäre daher gewesen, als die organische Chemie, schon damals, als die Chemie der Kohlenstoffverbindungen zu bezeichnen? Dem widersprach nur das Verhalten der einfachsten Kohlenstoffverbindungen wie des Kohlenoxyds, des in Bergwerken vorkommenden Sumpfgases und namentlich der Kohlensäure, deren Salze (wie Kalkstein, Magnesit, Witherit u. s. w.) allgemein als Mineralien in der Natur verbreitet sind. Um nicht die Kohlensäure als organische Verbindung bezeichnen zu müssen, definirte L. GMELIN die organische Chemie als die Chemie derjenigen Kohlenstoffverbindungen, welche mehr als ein Atom Kohlenstoff (im Molekül) enthalten. Dann sind aber auch der Holzgeist CH_3O und die in Ameisen enthaltene Ameisensäure CH_3O_2 keine organischen Verbindungen. Wie wohl ist auch diese Beschränkung nicht haltbar, und wir müssen kurz die organische Chemie als die Chemie aller Kohlenstoffverbindungen erklären. Dass die Kohlensäure auch eine organische Säure ist, wird sich später mit Evidenz herausstellen: sie ist Anfangsglied einer ganzen Reihe analoger (homologer) Säuren. Mit dem Kohlenstoff als „Mineral“ — des Witherits BaCO_3 — hat BERTHELOT (*Ann. de chim. et de phys.* 31, 69) eine ganze Reihe complicirter organischer Verbindungen dargestellt.

Die Kohlenstoffverbindungen sind allgemein verbreitet im Pflanzen- und Thierreich. Verhältnissmässig zahlreicher sind aber die durch Synthese bereiteten Kohlenstoffverbindungen. Ausgedehnte Industrien (Kreosot, Theerfarbstoffe) beruhen auf der Verarbei-

tung der auf künstlichem Wege (trockne Destillation von Steinkohlen) gewonnenen „organischen“ Körper.

Trotz ihrer ausserordentlichen Anzahl ist die Zusammensetzung der Kohlenstoffverbindungen eine verhältnissmässig einfache. Die natürlich vorkommenden Verbindungen bestehen hauptsächlich aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff, so dass diese Elemente zuweilen die „organischen“ genannt werden. Zu ihnen gesellt sich zuweilen noch der Schwefel. Dieselben fünf Elemente finden sich auch am häufigsten in den künstlich dargestellten Verbindungen, doch sind unter letzteren Verbindungen mit allen übrigen Elementen bekannt. Von einer qualitativen und quantitativen Analyse der Kohlenstoffverbindungen, im Sinne der Mineralanalyse, kann nicht die Rede sein. Die „organische“ Analyse beschränkt sich auf die Ermittlung der in einer Verbindung vorkommenden Elemente und deren quantitative Bestimmung („Elementaranalyse“).

Die Gegenwart des Kohlenstoffes ergibt sich meist aus dem Verhalten der Körper in der Hitze. Erhitzt man Letztere für sich — oder sicherer — leitet man ihre Dämpfe durch ein glühendes Rohr, so tritt meist Schwärzung der Substanz und Ausscheidung von Kohle ein. An dieser Eigenschaft erkennt man gewöhnlich die „organischen Substanzen“ in der Mineralanalyse. Es ist aus dieser bekannt, wie hinderlich die Gegenwart organischer Körper bei der Analyse ist. Bei Gegenwart von Weinsäure, Zucker und anderen organischer Körper bleiben die meisten Reaktionen vieler Metalloxyde aus. Man ist daher genöthigt durch Glühen die zu untersuchende Substanz, zunächst von organischen Beimengungen, zu befreien. Etwas Aehnliches hat man aber auch bei der organischen Analyse zu befolgen.

Es muss hervorgehoben werden, dass es „organische“ Verbindungen giebt, die beim Glühen sich wohl zersetzen, aber nicht schwärzen (Oxalsäure und viele Oxalate). In solchen Fällen ist der vollkommen sicherer Nachweis des Kohlenstoffes also nur möglich durch totale Verbrennung der Substanz und Untersuchung der Verbrennungsprodukte. Man verfährt wie bei der quantitativen Elementaranalyse, d. h. man glüht die Substanz mit einem leicht reducirbaren Körper (CuO , PbCrO_4) und fängt die Verbrennungsgase zunächst in einem Chlorcalciumrohr und dann in einem Kaliapparat auf. Aus der Gewichtszunahme des Letzteren ergibt sich die Gegenwart von Kohlensäure, deren Gegenwart auch durch Füllen des Kaliapparates mit Kalk- oder Barytwasser sichtbar gemacht werden kann. Das Auftreten von Wassertropfen im Chlorcalciumrohr deutet gleichzeitig die Gegenwart von Wasserstoff in der Substanz an.

Alle übrigen Elemente lassen sich in einer Kohlenstoffverbindung eigentlich sicher nachweisen nach der Zerstörung der organischen Substanz. Das Chloroform, eine Substanz mit fast 90 Procent Chlor, giebt selbst beim Kochen mit Silberlösung keinen Niederschlag von Chlorsilber. In den Verbindungen der Schwefelsäure mit Kohlenwasserstoffen, organischen Säuren u. s. w. kann die Schwefelsäure nicht durch Ausfällen mit Barytlösung erkannt werden. Alle diese Reactionen treten aber ein, sobald durch Behandlung mit Oxydationsmitteln der Kohlenstoff entfernt oder in CO_2 übergeführt worden ist. Zum Nachweise von Chlor, Brom und Jod genügt ein Glühen der Substanz mit Kalk. Bei Schwefel, Selen, Phosphor, Arsen glüht man die Substanz mit einem Gemisch von Salpeter und Soda oder von Soda und Kaliumchlorat und weist in der glühten Masse die gebildete Schwefelsäure (resp. Selensäure u. s. w.) nach den gewöhnlichen Regeln der Mineralanalyse nach. Ein sehr allgemein anwendbares Verfahren zum Nachweise und zur Bestimmung von unorganischen Elementen in organischen Verbindungen beruht auf der Oxydation der Letzteren durch Erhitzen mit starker Salpetersäure im Rohr. Hierbei wird aller Kohlenstoff zu CO_2 oxydirt, und man hat es nun mit ausschliesslich unorganischen Verbindungen zu thun, die in bekannter Weise erkannt und bestimmt werden können (Verfahren von CARLIS).

In vielen Fällen ist es möglich, ein abgekürztes, rascher zum Ziele führendes Verfahren anzuwenden. Um Chlor, Brom oder Jod zu entdecken genügt es, die Substanz mit reinem Kupferoxyd, das man in das Oehr eines Platindrahtes gebracht hat, zunächst in der inneren und dann in der äusseren Flamme eines BUNSEN'schen Gasbrenners zu erhitzen. Eine eintretende Grünfärbung der Flamme zeigt die geringsten Spuren der genannten Metalloide an, und aus der Dauer der Grünfärbung lässt sich ein Schluss auf den relativen Gehalt der Substanz an Chlor, Brom oder Jod ziehen (BEILSTEIN, B. 5, 62).

Um Schwefel nachzuweisen, glüht man die Substanz mit Natrium in einem dünnwandigen Probirröhrchen und wirft den Glührückstand, nach dem Erkalten, in angesäuertes Wasser. Man bemerkt hierbei eine Entwicklung von Schwefelwasserstoff. Oder man bringt die geglühte Masse in eine Lösung von Nitroprussidnatrium: bei Gegenwart von Schwefel (Na_2S) entsteht eine violette Färbung (SCHÖNN, Fr. 8, 52 u. 399).

Um Phosphor nachzuweisen, glüht man die Substanz mit Magnesiumfeile in ein

röhre und fügt, nach dem Erkalten, etwas Wasser hinzu. Es entweicht zwiebelartig ruder Phosphorwasserstoff, und die Röhre leuchtet im Dunkeln (SCHÖNN, *Fr.* 8, 55). Den Stickstoff erkennt man durch Glühen der Substanz in einem engen Glas-
 ren mit Natrium bis zur Verflüchtigung des Ueberschusses an Letzterem. Die ge-
 r Masse hält Cyannatrium (LASSAIGNE). Man bringt sie in Wasser, giebt Eisen-
 ul-, Eisenoxydlösung und etwas Natronlauge hinzu, erwärmt gelinde und säuert mit
 äure an. Bei Gegenwart von Stickstoff bleibt nun ein Rückstand von Berlinerblau
 löst. — Auch durch Glühen mit Natronkalk kann häufig der Stickstoff in der Form
 Ammoniak erkannt werden. (S. quantitative Bestimmung.)

Schwefelhaltige organische Substanzen geben beim Glühen mit Natrium Rhodan-
 um. Glüht man dieselben mit Eisenpulver und Natrium, so geht das Rhodannatrium
 annatrium über und kann aus der Schmelze durch Wasser ausgezogen werden.
 (BSEN, *B.* 12, 2318).

Die Metalle bleiben, als nicht flüchtig, beim Glühen der organischen Substanzen
 k. Bilden dieselben nicht leicht durch Kohle reducirbare Oxyde, so erhält man
 Glühen die freien Oxyde (z. B. CaO) oder deren Carbonate (z. B. Na_2CO_3 , BaCO_3 ...)
 rückstände, welche dann leicht an den charakteristischen Reaktionen erkannt werden
 n. Leicht reducirbare Metalloxyde hinterlassen natürlich beim Glühen das freie
 l. Der Nachweis und die Bestimmung von Silber, Gold, Platin in organischen Ver-
 enen geschieht daher einfach durch Glühen (und Wägen des Rückstandes). — Was
 ben diesen Extremen liegt, verhält sich auch intermediär. Die organischen Bleisalze
 lassen z. B. beim Glühen meist ein Gemenge von freiem Blei und von Bleioxyd.
 t flüchtige Metalle (Quecksilber) lassen sich begreiflicherweise durch bloßes Glühen
 r entdecken. Zum Nachweise und zur Bestimmung solcher Elemente (Hg , Cd , As ...)
 rt man am besten die Substanz durch Erhitzen mit conc. Salpetersäure im zuge-
 haren Rohr.

Quantitative organische Analyse.

Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff. Enthält die zu analysirende
 anz, außer Kohlenstoff nur noch Wasserstoff und Sauerstoff, so verbrennt man sie
 xten, nach LIEBIG (*P.* 21, 1) mit Kupferoxyd. Letzteres bereitet man durch
 n von Kupfernitrat. Man erhält es dann in Form eines feinen Pulvers,
 iemlich hygroskopisch ist und daher, nach dem Glühen, im Exsiccator
 in mit Chlorcalciumröhren versehenen Glasbirnen (Fig. 1) aufzubewahren
 Viel weniger hygroskopisch ist das gekörnte Kupferoxyd. Um ein
 n darzustellen, erhitzt man Kupferoxyd in einem hessischen Tiegel bis
 Weichwerden der Masse, aber nicht bis zum Schmelzen, da sonst das
 roxyd den Tiegel durchbohrt. Das zusammengebackene Kupferoxyd
 in eisernen Mörser gestossen und durch Metallsiebe geschlagen.

Das gekörnte Kupferoxyd hat vor dem pulverigen, außer der geringeren
 ukopität, noch den weiteren Vorzug, dass es gestattet, das Verbren-
 nrohr vollständig anzufüllen und doch den Gasen freien Durchzug zu
 hen. — Ein grobes Kupferoxyd kann man auch durch Glühen von
 hittenem Kupferdraht im Luftstrome darstellen. Es ist rathsam, vor
 Analyse das Kupferoxyd durchzuglühen.

Zur Ausführung einer Elementaranalyse bedient man sich eines 40—45 cm
 n und etwa 12 mm (im Lichten) weiten Verbrennungsröhres aus schwer
 elzbarem Kaliglas, das an einem Ende bayonnetförmig ausgezogen ist
 2. Das weite Ende der Röhre wird vor der Glasbläserlampe rund
 molen. Nachdem das Rohr gehörig gereinigt ist, trocknet man es
 b Erhitzen und Durchsaugen von trockener Luft durch ein bei e auf-
 ztes Chlorcalciumrohr. Ist das Rohr vollkommen trocken, so schmilzt man die Spitze



Fig. 1.

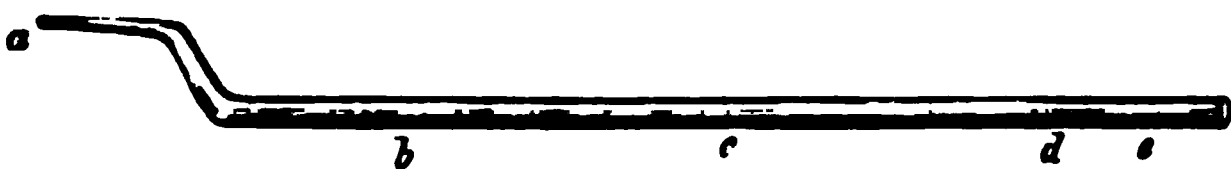


Fig. 2.

ab. Nun bringt man eine etwa 3 cm lange Schicht gekörntes Kupferoxyd in das
 t, hierauf die Substanz und füllt das Rohr mit Kupferoxyd voll. Durch einen durch-

bohrten Gummipfropf verbindet man das Verbrennungsrohr mit dem Chlorcalciumapparate (Fig. 3),* wobei die Kugelhöhle (a) des Chlorcalciumrohres an das Verbrennungsrohr kommt. An das Chlorcalciumrohr fügt man den Kaliapparat (Fig. 4 oder 5) (die grössere Kugel d kommt zunächst an das Chlorcalciumrohr) und an den Kaliapparat endlich das Kalrohr (Fig. 6). Statt der Kaliapparate kann man auch zweckmässig mit Natronkalk gefüllte U-Röhren anwenden (s. Fig. 13. S. 9).

Ist die Substanz fest und nicht flüchtig, so wägt man sie im Platinschiffchen ab. Ist sie flüssig und flüchtig, so füllt man sie in eine (gewogene) ausgezogene Kugel oder Röhre (Fig. 7). Das Einfüllen geschieht auf die Weise, dass man die ausgezogene Spitze in die Substanz taucht und die Kugel erhitzt. Beim Erkalten steigt etwas Substanz in die Kugel. Man kehrt letztere um, taucht sie wieder in die Substanz, erhitzt die Kugel,

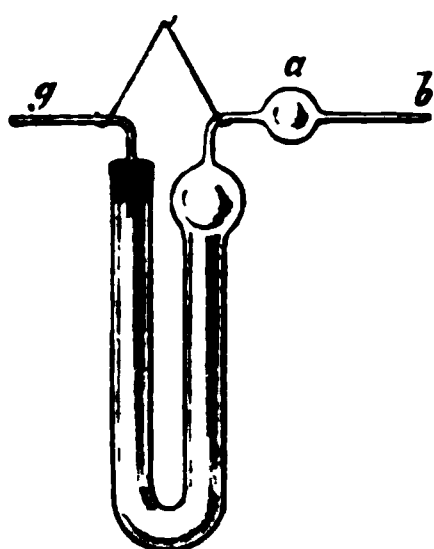


Fig. 3a.

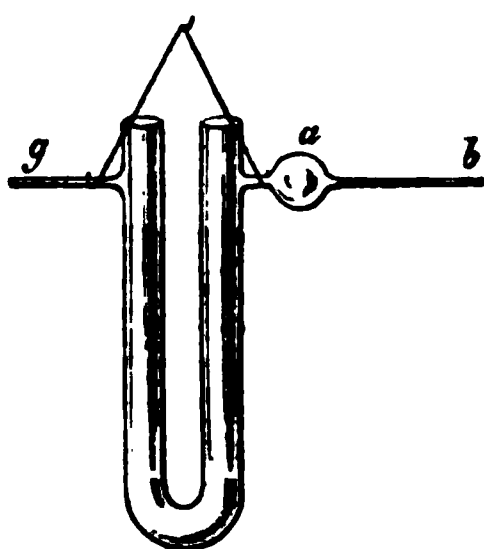


Fig. 3b.

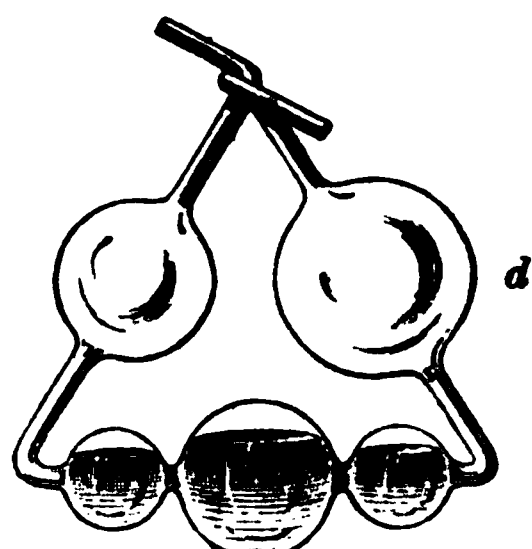


Fig. 4.

lässt erkalten und wiederholt dies, bis genügend Substanz in die Kugel gestiegen ist. Oder man taucht das Röhrchen in die Substanz und bringt das Ganze unter die Luftpumpe. Man pumpt aus und lässt, wenn genügend Luft aus dem Kügelchen ausgetreten ist, wieder Luft eintreten. Dann füllt sich das Röhrchen mit Substanz. (In dieser Weise geschieht das Einfüllen, wenn die Substanz sich beim Erhitzen zersetzt). Die im Capillarrohr befindliche Substanz treibt man (durch Erhitzen) möglichst aus; dann wird das Röhrchen zugeschmolzen und gewogen. Schreitet man zur Analyse, so wird durch einen Feilstrich das capillare Ende des Röhrchens abgeschnitten, die Kugel mit der Substanz in die Verbrennungsröhre geworfen und das abgeschnittene Röhrenende hinterdrein.

Die Chlorcalciumröhren füllt man mit körnigem, vom Pulver durch Sieben befreiten Chlorcalcium. Durch eingelegte Baumwollenbüschel verhindert man das Fortführen

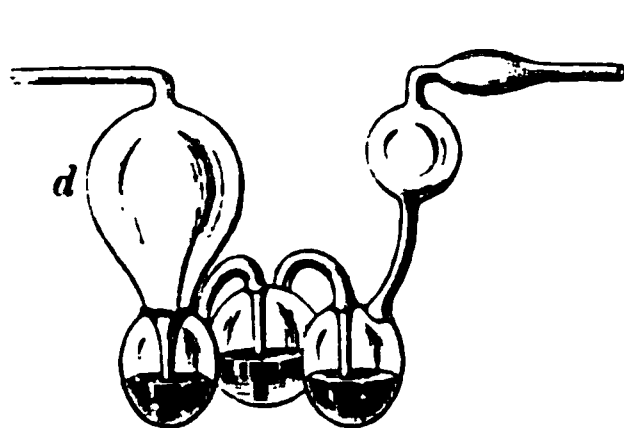


Fig. 5.

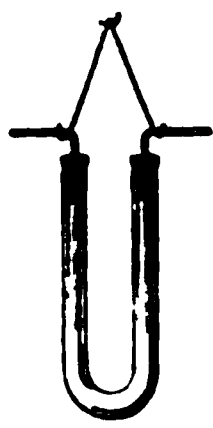


Fig. 6.

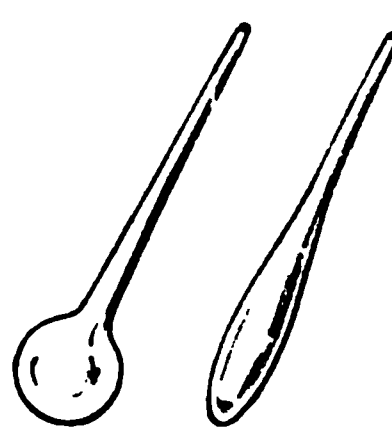


Fig. 7.

von Chlorcalciumpartikel durch den Gasstrom. Weil das Chlorcalcium häufig basische Verbindungen beigemischt enthält, leitet man durch ein frischgefülltes Chlorcalciumrohr zunächst trockene Kohlensäure und dann trockene Luft.

Die aufrechtstehenden GEISSLER'schen Kaliapparate (Fig. 5) sind die bequemsten. Man füllt sie mit einer Lösung von 1 Theil Aetzkali in 2 Theilen Wasser. Die während der Analyse durch die Kalilauge hindurchgehenden Gase entführen einen Theil des Wassers der Kalilauge. Man verbindet daher den Kaliapparat mit einem Kalrohr (Fig. 6), d. h. einem U-förmigen, mit Kalistücken gefülltem Rohre, in welchem der Wasserdampf

* VOLHARD. J. 176, 340.

r auch die Kohlensäure zurückgehalten wird, falls infolge einer stürmischen Gasentwicklung ein Theil der Kohlensäure unabsorbirt durch den Kaliapparat hindurchgehen sollte.

Ist das Verbrennungsrohr beschickt, in den Verbrennungssofen gelegt und mit den Absorptionsapparaten verbunden, so überzeugt man sich zunächst von dem dichten Verlaufe aller Apparate, dadurch, dass man durch ein angefügtes Chlorcalciumrohr an ein Kalihrohr saugt. Lässt man hierauf wieder Luft eintreten, so steigt die Kalilauge an der dem Chlorcalciumrohr zugewandten Seite und bleibt — wenn es schließt — auf der gleichen Höhe stehen. Nun schreitet man zum Erhitzen, das einfachsten im ERLÉNMEYER'schen Gasofen (Fig. 8) vorgenommen wird. In Ermangelung von Gas dient der LIEBIG'sche Röhrenofen (Fig. 9), der mit Holzkohlen be-

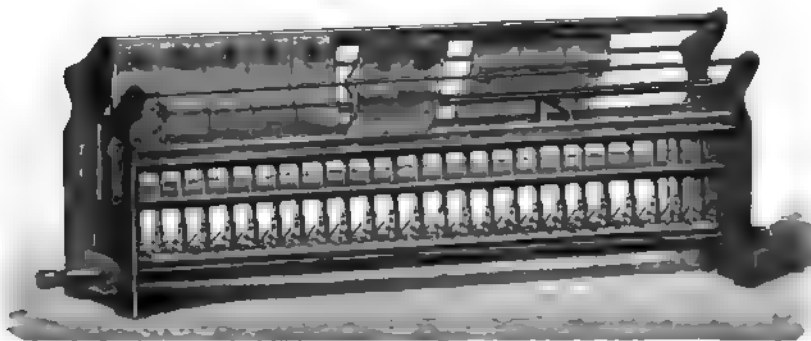


Fig. 8.

licht wird, und in welchem man die Hitze durch eingesteckte Schirme (Fig. 10) regulirt. Man erhitzt zunächst das vordere und dann das hintere Ende mit der ausgezogenen Spitze, damit sich dort im Verlaufe der Verbrennung keine Substanz condensirt. Das hintere Ende der Verbrennungsröhre lässt man etwa 3 cm weit aus dem Ofen herausragen, damit durch die Hitze des Ofens der Pfropf am Chlorcalciumrohr nicht verbrennt, ist jedoch das Ende zu weit heraus, so condensirt sich dort Wasser, das nicht ins Chlorcalciumrohr gelangt. Hat man ein genügend großen Antheil (etwa 6–8 cm) des vorderen Endes zum Glühen erhitzt, so beginnt man sehr allmählich, auch die Substanz zuätzen. An der Schnelligkeit der durch die Kalilauge hindurchgehenden Gasblasen hat man einen Maßstab für den Gang der Verbrennung. Sie dürfen die Gasblasen so schnell durchstreichen, dass man sie nicht zählen kann. Zwei Gasblasen in der Sekunde sind



Fig. 9.



Fig. 10.

genügende Geschwindigkeit. Bei rascherer Gasentwicklung kann unverbrannte Substanz ins Chlorcalciumrohr gelangen, oder die Kohlensäure wird nicht völlig absorbirt. Man schreitet mit dem Erhitzen vom hinteren Ende, wo die Substanz liegt, zum vorderen fort. Ist die Verbrennung beendet, so gehen die Gasblasen nur sehr langsam durch den Kaliapparat, und zuletzt steigt die Kalilauge zurück, d. h. in die dem Chlorcalciumrohr zunächst befindliche größere Kugel. Man beschleunigt den Eintritt dieses Momentes, indem man am Kalihrohr. Nun lässt man das ausgezogene Ende des Verbrennungsapparates abkühlen und verbindet es dann durch einen kurzen Kautschukschlauch (Sachs, A. 147, 143) mit den Trockenapparaten und dem Sauerstoffgasometer. Ist man nicht in der Lage, eine lange Leitung anzuwenden, so schaltet man, kurz vor der Verbrennung, ein Chlorcalciumrohr ein. Der Sauerstoff, welcher die letzten kohligten Antheile von der Substanz verbrennen soll, wird zunächst durch Kalilauge geleitet und dann durch ein System von Röhren, die mit Chlorcalcium und mit Aetzkalkstücken oder Natronkalk

gefüllt sind. Jetzt wird durch eine Kneifzange das im Kautschukschlauch befindliche Ende der Verbrennungsröhre aufgebrochen und Sauerstoff durch das Verbrennungsröhr geleitet, bis sich ein an das Kalirohr gehaltener glimmender Span entzündet.

Da der Sauerstoff specifisch schwerer als Luft ist, so muss schliesslich der in den Absorptionsapparaten befindliche Sauerstoff durch reine und trockene Luft verdrängt werden. Man löst zu diesem Zwecke die Verbindung zwischen dem Sauerstoffgasometer und den Trockenapparaten und saugt dann am Kalirohr, oder man benützt ein besonderes Luftgasometer und leitet die Luft zunächst durch Reinigungs- und Trockenapparate (wie beim Sauerstoff) und dann in das Verbrennungsröhr. Nun werden die Absorptionsapparate auseinander genommen und durch Kautschukröhren, in denen Glasstäbchen stecken, verschlossen. Haben die Apparate Zimmertemperatur angenommen, so reibt man sie — wie vor dem Wägen — mit einem Leinentuche ab und wägt sie (immer ohne die Kautschukröhren). Das Kupferoxyd in der Verbrennungsröhre kann sofort wieder benutzt werden.

Hat man viele Verbrennungen hinter einander auszuführen, so empfiehlt es sich, ein an beiden Seiten offenes Verbrennungsröhr anzuwenden, das man zu $\frac{2}{3}$ mit gekörntem Kupferoxyd zwischen Stopfen von Asbest oder Platindrahtnetz (LÖWE, *Fr.* 9, 218), anfüllt. Vor der Analyse, während die Absorptionsapparate gewogen werden, erhitzt man die Kupferoxydschicht zum Glühen und leitet trockene Luft hindurch. Dann fügt man die Absorptionsapparate an und schiebt die im Schiffchen befindliche Substanz in das Verbrennungsröhr. Die Verbrennung wird in einem stetig unterhaltenen Luftstrome ausgeführt. Zuletzt leitet man Sauerstoff und dann wieder Luft durch. Das Röhr ist nun wieder zu einer Analyse völlig hergerichtet. Man nimmt das Schiffchen heraus und führt eine neue Portion Substanz in das Verbrennungsröhr ein. Verbrennungen im Sauerstoffstrome mit Kupferoxyd: GLASER, *A. Spl.* 7, 215.

Enthält die Substanz ausser Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, noch andere Elemente, so erleidet das gewöhnliche Verfahren der Elementaranalyse einige Aenderungen. Sind nämlich Chlor, Brom oder Jod vorhanden, so können sehr leicht Antheile dieser Metalloide in das Chlorcalciumröhr und in den Kaliapparat gelangen. Man vermeidet diese Fehlerquelle durch Einschieben einer Spirale aus Silberblech oder dickem Draht in das vordere Ende (in der Nähe des gewogenen Chlorcalciumrohres) der Verbrennungsröhre. Die Silberspirale kann wiederholt benutzt werden; ist sie zu sehr mit Haloïdsilber bedeckt, so glühe man sie im Wasserstoffstrome aus. (Viel weniger bequem ist es, die Absorption des freien Chlors u. s. w. durch eine eingeschobene Kupferspirale oder Kupferblech zu bewirken. Man darf diese Spirale während der Verbrennung nicht zu heftig halten, da sonst Chlorkupfer u. s. w. in das Chlorcalciumröhr sublimirt).

Enthält die Substanz Stickstoff (namentlich in der Form von NO oder NO₂), so treten bei der Verbrennung salpetrige Dämpfe auf, die zum Theil im Chlorcalciumröhr condensirt, zum Theil von der Kalilauge absorbirt werden. Um dies zu vermeiden, schiebt man in das vordere Ende der Verbrennungsröhre Kupferspiralen oder Kupferblech ein und erhitzt dieses während der ganzen Verbrennung zum Glühen. Dadurch werden alle Stickstoffoxyde zerlegt. Sehr wirksam ist zu diesem Zweck ein durch Glühen von körnigem Kupferoxyd im Wasserstoffstrome bereitetes Kupfer. Dasselbe hält aber hartnäckig Wasserstoff zurück und muss daher vor der Anwendung scharf erhitzt werden, sonst fällt die Wasserstoffbestimmung zu hoch aus.

Enthält die Substanz Schwefel (oder Selen, Tellur), so kann während der Analyse schweflige Säure in die Absorptionsapparate gelangen. Man verbrennt dann die Substanz nicht mit Kupferoxyd, sondern mit Bleichromat. Letzteres, in bekannter Weise durch Fällen von Bleizucker mit Kaliumbichromat bereitet, wird vorsichtig im hessischen Tiegel zum Schmelzen erhitzt und die geschmolzene Masse sofort in eine mit Wasser gefüllte Kupferschale ausgegossen. Das erstarrte Bleichromat ist nun sehr spröde geworden und lässt sich, nach dem Filtriren und Trocknen, leicht pulvern. Dem gepulverten Bleichromat mengt man $\frac{1}{10}$ seines Gewichtes geschmolzenes und gepulvertes Kaliumbichromat (MAYER, *A.* 95, 204) bei. Von dieser Mischung bringt man zunächst etwas in das Verbrennungsröhr, führt dann die Substanz ein und füllt das Röhr mit dem Chromatgemisch an. Man klopft dann das Röhr etwas auf, um über dem Chromat eine Rinne zu bilden, durch welche die Verbrennungsprodukte entweichen können. Die Verbrennung wird wie gewöhnlich ausgeführt; aller Schwefel bleibt im Verbrennungsröhr als nicht flüchtiges Bleisulfat.

Die Verbrennungen mit Bleichromat erfolgen leicht und vollständig, auch besitzt dieser Körper vor dem Kupferoxyde den Vorthail nicht hygroskopisch zu sein. Die Wasserstoffbestimmungen fallen daher genau aus. Gegen das Ende der Verbrennung schmilzt das Bleichromat meist infolge der steigenden Hitze und greift dadurch das Glas so an, dass die Verbrennungsröhre beim Erkalten fast regelmässig springt. (Bei

dung von Kupferoxyd kann ein und dasselbe Verbrennungsrohr zu mehreren An-
 dienen). Um das gebrauchte Bleichromat wieder benutzen zu können, befeuchtet
 s. nach dem Pulvern, mit conc. Salpetersäure und glüht es durch, so lange noch
 ige Dämpfe entweichen. Hierdurch wird das bei der Verbrennung gebildete Chrom-
 nieder zu Chromsäure oxydirt (VOHL, A. 106, 128).

stickstoff- und schwefelhaltige Substanzen kann man auch in der Art ana-
 . dass man sie in einem beiderseitig offenen Rohre mit Kupferoxyd im Sauerstoff-
 verbrennt. Nur füllt man das vordere Ende der Verbrennungsröhre — 5 cm
 - mit Bleisuperoxyd und lässt diesen Antheil der Röhre aus dem Verbrennungs-
 hervorragen. Dieser Theil des Rohres wird während der Verbrennung durch ein
 d auf 180—200° erhitzt, damit sich daselbst kein Wasser condensiren kann. Ist
 Verbrennungsrohr mit Sauerstoff gefüllt, so schreitet man zur Analyse und unter-
 während einen Ueberschuss von Sauerstoff im Verbrennungsrohre. Dadurch wer-
 lle Stickstoffoxyde in NO₂ verwandelt und vom Bleisuperoxyd zurückgehalten
 (Z. Fr. 17, 1). Aber auch der Schwefel bleibt als Bleisulfat beim Bleisuperoxyd.
 nthalte die Substanz Alkalien oder Erden (namentlich Baryt oder Strontian),
 igt bei der Verbrennung ein Theil des Kohlenstoffes, im Rohr, als Carbonat zurück.
 verfährt dann wie bei schwefelhaltigen Substanzen, d. h. man verbrennt mit dem
 ch von 10 Thln. Bleichromat und 1 Thl. Kaliumbichromat. Bei Glühhitze treibt
 Chromsäure (im K₂Cr₂O₇) die Kohlensäure aus, und die Kohlenstoffbestimmungen
 richtig aus.

örper, die beim Anheizen verpuffen, können nicht im Schiffchen in das Ver-
 brennungsrohr eingeführt werden. Man verbrennt dieselben mit pulverigem Kupferoxyd
 auch PbCrO₄). Nachdem etwas Kupferoxyd in das Verbrennungsrohr eingeführt
 ist, schüttet man (aus einer gewogenen Röhre) die (feste) Substanz ein, füllt das
 Verbrennungsrohr mit pulverigem Kupferoxyd und mischt die Substanz mit dem Kupfer-
 durch Umrühren mit einem Kupferdrahte, dessen Ende korkzieherartig gedreht
 ler man mischt die Substanz mit dem Kupferoxyde in einer trockenen Porzellan-
 ale und schüttet das Gemenge durch einen Kupfertrichter in das Verbrennungs-
 Pistill und Reibschale werden mit Kupferoxyd nachgespült. Sehr explosive
 uren (z. B. Nitroglycerin) lassen sich nur durch Verbrennen in einer luftleeren
 gefahrlos analysiren (s. gleichzeitige Bestimmung von Kohlen-, Wasser- und
 off. S. 9).

hr schwer verbrennliche Körper (namentlich stickstoff-, schwefel- und chlor-
 verbrennt man am besten im offenen Rohre im Sauerstoffstrome. Man verfährt
 i der Analyse von stickstoffhaltigen Substanzen angegeben (nach KOPFER, s. oben).
 mäßig ist es dabei, die Substanz im Schiffchen mit gepulvertem Bleichromat zu
 reuen (BEILSTEIN, KURBATOW, A. 197, 80).

in anderes Princip der organischen Analyse beruht auf der Verbrennung
 substanz (es genügen 10—12 mg) mit einer gewogenen Menge (60—70 mg) Kalium-
 in einer luftleer gepumpten Röhre (SCHULZE, Fr. 5, 269). Letztere wird in
 interne Röhre gelegt, die man 20 Minuten lang zum schwachen Glühen erhitzt.
 öffnet man das Verbrennungsrohr unter Quecksilber, führt die Verbrennungs-
 ste in ein getheiltes Rohr über, misst das Gesamtgasvolumen und bestimmt hier-
 Kohlensäure durch Absorption mit Kali. Aus dem Gewicht des Kaliumchlorates
 net sich die Menge des angewandten Sauerstoffes, und da 1 Vol. Kohlensäure auch
 Sauerstoff enthält, so ergibt sich aus der Differenz die Menge Sauerstoff, welche
 Verbrennen des Wasserstoffes in der Substanz verbraucht wurde. Man bestimmt
 urch diese Art der Verbrennung den Kohlenstoff und Wasserstoff in der Substanz.
 lt letztere noch Stickstoff und ist man gewiss, dass am Ende der Verbrennung aller
 off frei (und nicht an Sauerstoff gebunden) in der Röhre vorhanden ist, so braucht
 ar, nach Absorption der Kohlensäure, auch noch den Sauerstoff (etwa durch pyro-
 mures Alkali) zu absorbiren, um als Rest den Stickstoff zu erhalten. Dann hätte
 n einer Analyse Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff bestimmt.

rwas abweichend verfährt FRERICHS (B. 10, 26). Er erhitzt die Substanz (höch-
 0.1 g) mit einer gewogenen Menge (4—5 g) Quecksilberoxyd in einer luftleer ge-
 en Röhre einige Stunden lang zur schwachen Rothgluth. Dann verbindet er
 Verbrennungsrohr mit einem (gewogenen) Phosphorsäurerohr und führt vermittelst
 Quecksilberpumpe die Verbrennungsgase (CO₂, H₂O und N) in ein Eudiometer über.
 Sauer bleibt im Phosphorsäurerohr und wird gewogen. Die Kohlensäure absorbirt
 durch Kali und erhält als Rückstand den Stickstoff. Das Verbrennungsrohr wird
 h stark geglüht und aller Sauerstoff mit der Quecksilberpumpe in das getheilte
 übergeführt und gemessen. Es soll auf diese Weise möglich sein, in einer Ana-
 ier Elemente (C, H, N und O) zu bestimmen.

Bestimmung des Stickstoffes. 1. Volumetrische (absolute) Bestimmung nach DUMAS. Dieselbe ist bei allen organischen Stickstoffverbindungen anwendbar. Das Verfahren beruht auf der Verbrennung der Substanz mit Kupferoxyd, wobei die Verbrennungsprodukte über Kalilauge aufgefangen werden. Hier wird die Kohlensäure verschluckt, und es bleibt nur Stickstoff übrig. Vorher muss natürlich alle Luft aus dem Verbrennungsrohr entfernt werden.

In ein etwa 70 cm langes, an einem Ende zugeschmolzenes Glasrohr bringt man zunächst eine 12—15 cm lange Schicht von fein gepulvertem und scharf getrocknetem Magnesit ($MgCO_3$) und darauf einen Pfropf von ausgeglühtem Asbest. Hierauf folgt eine 5 cm lange Schicht Kupferoxyd*, dann das innige Gemenge der Substanz mit pulverisiertem Kupferoxyd, hierauf wieder Kupferoxyd und endlich eine etwa 20 cm lange Schicht von reinem, metallischem Kupfer (am besten durch Wasserstoff reducirtes körniges Kupferoxyd oder oxydirte und dann reducirte Drehspäne u. s. w.).

Man erhitzt anfangs nur den Magnesit und fängt von Zeit zu Zeit Proben des entweichenden Gases in einer Proberöhre über Quecksilber auf. Wird durch in das Proberohr eingeführte Kalilauge alles Gas absorbiert, so ist alle Luft aus dem Apparate verdrängt und man schreitet zur Verbrennung. Zu diesem Zwecke lässt man den Magnesit langsam erkalten und erhitzt sofort die Kupferoxydschichten b und d, sowie das Kupfer c. Nun wird auch das Gemenge von Substanz und Kupferoxyd, von d nach c schreitend

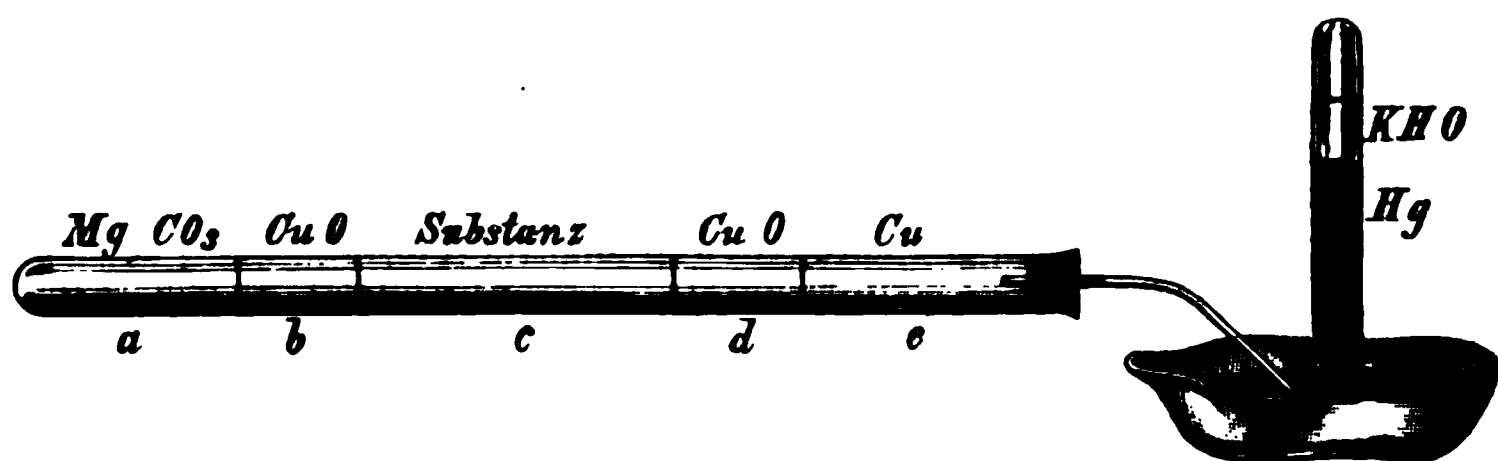


Fig. 11.

erhitzt. Die entweichenden Gase fängt man in einer getheilten und mit Quecksilber gefüllten Röhre, in welche man zuvor etwa 25 ccm Kalilauge (1 Thl. KHO, 2 Thl. H₂O) gebracht hat, auf. Das getheilte Rohr steht in einer mit Quecksilber gefüllten Porzellschale oder Mörser. Ist die Verbrennung beendet, so erhitzt man wiederum den Magnesit zum Glühen und treibt durch die entwickelte Kohlensäure den Rest von Stickstoff aus dem Verbrennungsrohr in das getheilte Rohr. Nach einigem Stehen und wiederholtem Schütteln (um die Absorption der letzten Spuren CO_2 zu beschleunigen) hebt man das getheilte Rohr aus dem Quecksilber heraus und taucht es in einen grossen, mit Wasser gefüllten Cylinder. Dadurch fliesst natürlich sofort alles Quecksilber aus der Röhre, und auch die Kalilauge wird rasch durch Wasser ersetzt. Man taucht die getheilte Röhre so tief in den Cylinder, dass das Wasser in der Röhre und ausserhalb derselben gleicher Höhe steht, liest das Gasvolumen ab und notirt zugleich die Temperatur des Gases (d. h. des Wassers im Cylinder) und den Barometerstand.

Das Gewicht des erhaltenen Stickstoffes ergibt sich aus der Formel:

$$P = \frac{v \cdot (B - w) \cdot 0,001256}{(1 + 0,00366 \cdot t) \cdot 760}$$

wo v = das abgelesene Volumen des Stickstoffes bedeutet,

B = der Barometerstand,

w = die Tension des Wasserdampfes bei der Temperatur t ,

0,001256 = das Gewicht von 1 ccm Stickstoff bei 0° und 760 mg.

In dieser Formel ist

$$\frac{0,001256}{(1 + 0,00366 \cdot t) \cdot 760}$$

ein nur von der Temperatur abhängiger Ausdruck. Um die Berechnung der Resultate zu vereinfachen, hat daher BROWN (Z. 1865, 690) eine Tabelle geliefert, welche die Werte dieses Ausdrucks für verschiedene Temperaturen enthält. — Noch zweckmäßiger sind die von Prof. HÜBNER in Göttingen veröffentlichten Tabellen, welche sofort das Gasvolumen

* Man verwende kein durch Glühen von Kupfernitrat bereitetes Kupferoxyd, sondern stattdessen Letzteres durch Glühen von Kupferdraht im Luftstrome dar.

1 ccm feuchten Stickstoff bei verschiedenen Temperaturen und verschiedenem geben.

Stickstoffbestimmungen nach DUMAS fallen meist um $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ % zu hoch aus, weil gelingt, alle Luft durch die Kohlensäure zu verdrängen, das durch Wasserirte Kupfer hartnäckig Wasserstoff zurückhält, und dem Stickstoff zuweilen oxo-xyd beigemengt ist. Der durch das Stickoxyd bewirkte Fehler lässt sich (FRANKLAND, ARMSTRONG, *Fr.* 8, 490 und THUDICHUM, WANKLYN, *Fr.* 9, 270).

Magnesit wenden THUDICHUM und WANKLYN ein Gemenge von scharf ge- (resp. geschmolzener und gepulverter) Soda und Kaliumbichromat an. Dieses entwickelt beim Glühen sehr reine Kohlensäure und es soll damit gelingen, alle verdrängen. KREUSLER (*Fr.* 12, 357) erhielt bei den Stickstoffbestimmungen als ein Plus von 0,65 ccm Luft bei 16,6° und 752 mm. ABESSER (*Fr.* 12, 448) te den constanten Fehler zu 0,9 ccm Luft bei 0° und 760 mm. Weit rascher tändiger erfolgte die Entfernung der Luft aus dem Verbrennungsrohr unter An- der Quecksilberpumpe (FRANKLAND, *Fr.* 8, 489; GIBBS, *Fr.* 11, 206). Der in e verbleibende Stickstoff wird am Ende der Verbrennung ebenfalls durch die erpumpe in das Sammelrohr übergeführt. Sehr empfehlenswerth ist zu diesem as von HEMPEL (*Fr.* 17, 409) ausgearbeitete Verfahren, welches eine gleich- Bestimmung von Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff gestattet.

enge Verbrennungsröhre wird bei g zu einem Röhrchen ausgezogen und nach igen und Trocknen bei g durch einen Pfropf aus langfaserigem Asbest ver-

Von g bis h folgt eine 5—8 cm icht Kupferpulver (erhalten durch i von grobkörnigem, gesiebttem d mit Wasserstoff, den man aliumhypermanganatlösung strei- . Dann kommt Kupferoxyd (h—i), as Gemisch von Kupferoxyd und i—k), wieder Kupferoxyd (k—l), i Asbestpfropf und endlich ein fchen mit 0,5 g vorher geschmol- liumchlorate. Das Verbrennungs- nun bei m bajonnetförmig aus- and zugeschmolzen. Das Ende g nennungsröhre verbindet man mit migen Chlorcalciumrohr a (Fig. 13),



Fig. 12.

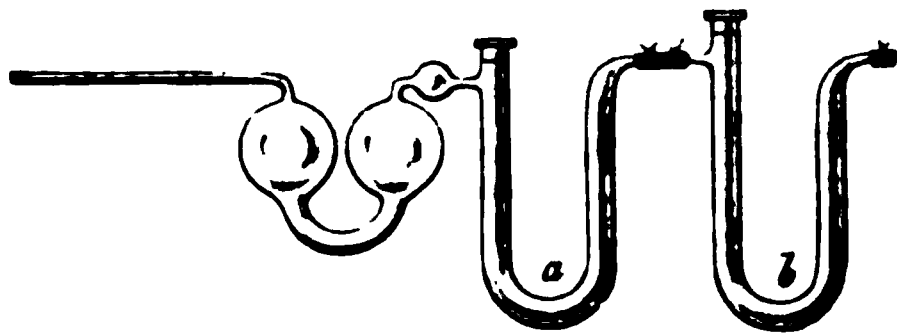


Fig. 13.

Kugelnansatz sich einige Tropfen er befinden. Zur Absorption der

re dient das mit Natronkalk gefüllte U-Rohr b (Fig. 13), welches mit einer chen Quecksilberpumpe verbunden wird.

Beginn der Verbrennung legt man das Chlorcalciumrohr horizontal, damit das er in die Kugeln fließt, und pumpt den Apparat leer. Hierauf wird das Kalium- ritzt, und wenn dessen Zersetzung beendet ist, das Rohr wieder leer gepumpt. lt man das Chlorcalciumrohr senkrecht und schreitet zur Verbrennung, nach ndigung aller Stickstoff aus dem Verbrennungsrohr gepumpt und in ein getheiltes ergeführt wird. Dann verbindet man das Ende m der Verbrennungsröhre Sauerstoffgasometer, leitet reinen Sauerstoff in das Rohr und verdrängt endlich en Apparaten befindlichen Sauerstoff durch Luft. Die Absorptionsapparate für (CO), werden abgenommen und gewogen.

hat es nach HEMPEL's Verfahren in seiner Gewalt, die Verbrennung unter hem oder vermindertem Druck auszuführen, und kann daher auch explosive itroglycerin u. s. w.) gefahrlos analysiren. Man führt in letzterem Falle die ung im luftverdünnten Raume aus. Unbedingt erforderlich ist es, ein gasfreies nzuwenden. Nach HEMPEL soll man über das frisch reducirte, noch glühende bei 15 cm langer Schicht) 1—1 $\frac{1}{2}$ l trockene Luft leiten und dasselbe im lang- uftstrome erkalten lassen. (Nach den von mir ausgeführten Analysen fiel der gehalt stets etwas zu hoch aus. Genaue Zahlen erhielt ich, als ich die Röhre reducirten Kupfer mit der TÖPLER'schen Pumpe verband und das Kupfer im durchglühte und im Vacuum erkalten ließ (BEILSTEIN).

bequem ist die Bestimmung des Stickstoffes nach DUMAS, ohne Anwendung von er. Man braucht dazu den Apparat von ZULKOWSKY (*A.* 182, 296; *B.* 13, 1096), durch einen Kautschukschlauch mit einander verbundenen Röhren besteht, von e eine *A.* Fig. 14) graduirt ist. Jede Röhre enthält eine durch einen Quetsch- chließbare Abflussröhre. Die Röhre A wird mit dem Verbrennungsrohr verbunden,

dazwischen aber ein etwas Quecksilber enthaltendes Kugelrohr eingeschaltet. brennungsröhre wird in bekannter Weise mit Magnesit, Kupferoxyd, Substanz, I beschickt und mit A verbunden. Dann kehrt man A nach unten (s. Fig. 15), g lange bis nach c₁ und erhitzt den Magnesit. Hierbei ist natürlich der Quet offen und c₁ geschlossen. Von Zeit zu Zeit stellt man A aufrecht und prüft, o wickelte Gas vollständig von der Kalilauge absorbiert wird. Ist letzteres der schreitet man zur Verbrennung und treibt am Schlusse allen Stickstoff durch Erhitzen des Magnesites in das getheilte Rohr A. Nun schließt man den Quet entfernt den Apparat vom Verbrennungrohr, lässt ihn eine constante Temp nehmen und bringt durch Oeffnen des Quetschhahnes c₁, oder durch Eingießen lauge in B die Lauge in beiden Röhren auf das gleiche Niveau. Das Volumen stoffes wird unmittelbar abgelesen.*

2. Bestimmung des Stickstoffes als Ammoniak. (Verfahren von VARBENTRAPP, A. 39, 257). Nach WÖHLER's Beobachtung entwickeln viele Stickstoffverbindungen beim Glühen mit Natronkalk ihren sämtlichen Sti

Ammoniak. wird in einer gefangen un trisch oder wichte nach

Diejenigen welche den zum Theil an gebunden e (Nitroso-, N ebenso Azo- t verbindung wickeln bei mit Natronl weder gar ke niak, oder der tritt nur zu dieser Form a andere Stick: entlassen bei aktion ihren in der Form Indigo z. B. j Glühen mit N Anilin.

Das WILL TRAPP'sche ist daher ni mein anwendl aber bequem).

Fig. 14.

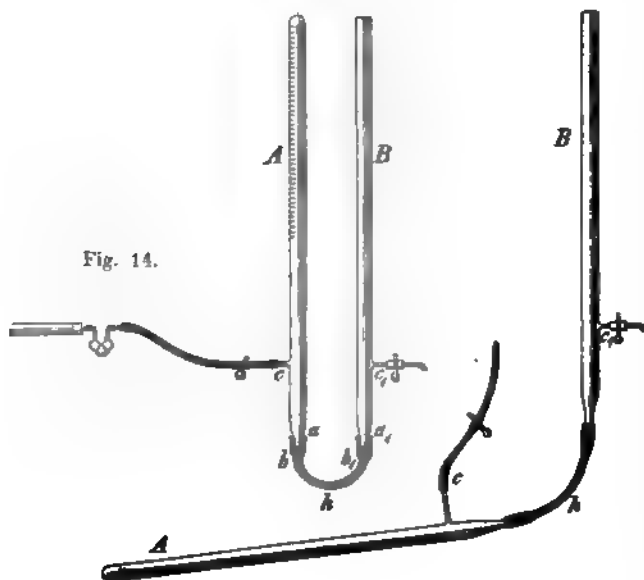


Fig. 15.

föhrbar und dient jetzt meist zur Bestimmung des Stickstoffes in Albuminaten siologischen und agrikulturchemischen Analysen.

Unbedingt erforderlich ist ein aus salpeterfreiem Aetznatron bereiteter N weil Nitrate und Nitrite, bei Gegenwart von organischen Substanzen, mit N Ammoniak entwickeln (SCHULZE, KREUSLER, Fr. 12, 362). Man stellt sich de krystallisirter Soda reines Aetznatron dar und giebt auf einen Theil gelöstes / (NaOH) zwei Theile CaO. Die Masse wird verdampft, geglüht und der Rücksts vert und gesiebt. Man überzeugt sich, dass beim Glühen des Natronkalkes n kein Ammoniak auftritt.

Die Analyse wird nach MAKRIE (A. 184, 371) ausgeführt. In ein an ein zugeschnitzenes Glasrohr von 60 cm Länge bringt man 0,3 g Zucker und mis mit etwa 6 g Natronkalkpulver. Dann folgt eine 12 cm lange Schicht von Natronkalk, hierauf 3 cm lang gepulverter Natronkalk, dann die Mischung der (0,2 g) mit 0,3 g Zucker und Natronkalkpulver und zuletzt wieder gekörnter N Man legt nun einen Asbestpfropfen vor und verbindet das Rohr mit einem Al gefäße (Fig. 16), das titrirte Säure (H₂SO₄, HCl) enthält. Zunächst erhitzt man de kalk am vorderen Ende der Röhre zum Dunkelrothglühen, sodann den Nitro

* Apparat von GROVES, B. 13, 1341.

tanz und dann die Substanz. Hört die Gasentwicklung auf, so erhitzt man die
 z von Zucker und Natronkalk, wodurch aufs neue Gase entwickelt werden,
 lies Ammoniak in das Absorptionsgefäß treiben. Man beendet die Analyse durch
 der vorgelegten Säure mit Normal-Alkali, unter Zusatz von Lakmustinctur. Die
 e fallen genau aus, wenn man die Röhre nicht zum hellen Rothglühen erhitzt,
 etwas Ammoniak zerlegt wird. Früher entfernte man das im Rohr verbliebene
 ak durch Hindurchleiten von Luft. Hierdurch verbrennt aber ein Theil des
 aka. Nach MAKRIE werden beide Fehler eliminirt.

eilen treten beim Glühen der Substanz mit Natronkalk so viel brenzliche Pro-
 d, dass eine Titration unter Zusatz von Lakmustinctur unmöglich ist. Man be-
 um zum Titriren schwache Barytlösung und prüft die Reaction der Flüssigkeit
 empfindliches Lakmuspapier. Oder man benutzt als Indikator Fluoresceïn
 t. B. 9, 1572), weil

er Neutralisations-
 nicht durch einen
 bergang erkannt
 sondern durch das
 inden der Fluores-
 Freie Säuren ver-
 die Fluorescenz des
 eins, Alkalien stel-
 jedoch wieder her.
 dem ursprüng-
 erfahrung von WILL-
 ARRENTTRAPP wird
 klete Ammoniak in
 ter Salzsäure auf-
 und durch Fällern
 inchlorid als Platin-

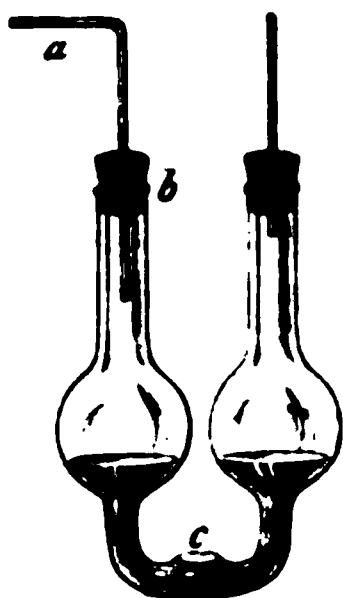


Fig. 16.

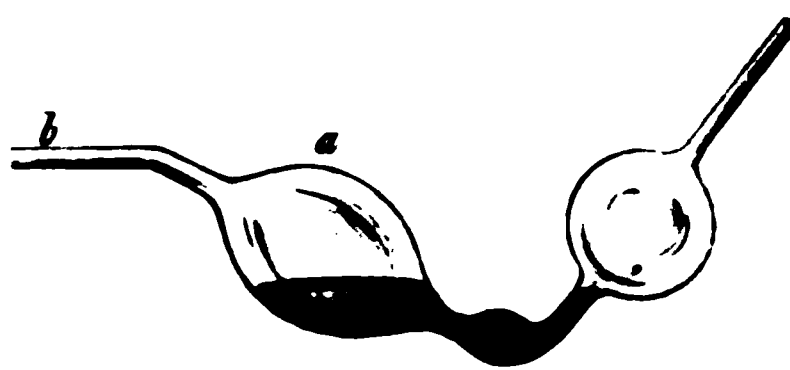


Fig. 17.

bestimmt. Zur Aufnahme der Salzsäure dient der Apparat Fig. 17.

stimmung des Sauerstoffes. Der Sauerstoff wird meist aus dem Verlust bei
 lyse berechnet. Enthält ein Körper viele Elemente, deren Bestimmung jedesmal
 ehler einschließt, so bleibt für den Sauerstoff gewöhnlich ein Procentsatz übrig,
 sehr weit von der berechneten Zahl entfernt. Eine handliche Methode zur direk-
 timmung des Sauerstoffes wäre daher sehr erwünscht. Bei natürlich vorkommen-
 mplicirt zusammengesetzten, Körpern könnte man dadurch viel rascher zur Ermitte-
 r wahren Zusammensetzung gelangen, als durch das bloße Bestimmen von Kohlen-
 Wasserstoff und Stickstoff. Im letzteren Falle lassen sich verschiedene Formeln
 en, welche den Analysen gleich gut entsprechen, da sich erhebliche Differenzen in
 emeln meist nur für den Sauerstoff ergeben. Würde nun dieses Element mit
 st worden sein, so hätte man die Wahl zwischen einer sehr viel beschränkteren
 m Formeln.



Fig. 18.

Verfahren von BAUMHAUER. Es ist dies bis jetzt das einfachste Verfahren zur
 mung des Sauerstoffes. Man verbrennt danach die Substanz mit Kupferoxyd in
 Ströme von Stickstoff.

ein 70—80 cm langes, beiderseits offenes Verbrennungsröhr (Fig. 18) bringt man
 0 cm lange Schicht von Kupferspänen (z). Dann folgen 20 cm lang Porzellan-
 len (x), hierauf 25 cm lang körniges Kupferoxyd (c), 5 cm von letzterem entfernt
 t sich das Schiffchen e mit der Substanz und 6—7 cm entfernt von e das Schiff-
 mit einer gewogenen Menge Silberjodat (AgJO_3). Das Ende g verbindet man mit
 sorptionsapparaten für Wasser und Kohlensäure, b wird mit dem Stickstoffgas-
 verbunden.

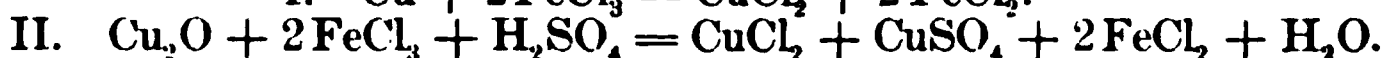
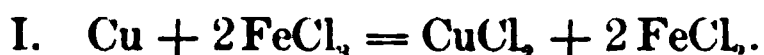
m leitet man trocknen und reinen Stickstoff durch das Röhr, wägt die Absorptions-
 te, sobald sie mit Stickstoff gefüllt sind, und vollführt die Verbrennung unter fort-
 dem Durchleiten von Stickstoff. Zum Schluss wird das Silberjodat erhitzt und
 b alle kohligen Antheile verbrannt, sowie das reducirte Kupferoxyd wieder oxydirt.
 erflüssige Sauerstof wird von der glühenden Kupferschicht z absorbirt. Die Ab-
 apparatuse werden gewogen und dadurch der Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt

der Substanz ermittelt. Hierauf fügt man in z ein gewogenes Chlorcalciumrohr ein, entfernt das Feuer vom ganzen Rohre, mit Ausnahme der Kupferschicht z, und leitet Wasserstoff durch das Rohr. Hierdurch wird der vom Kupfer aufgenommene Sauerstoff aus Wasser in das Chlorcalciumrohr übergeführt und gewogen. Aus den erhaltenen Mengen Kohlensäure und Wasser berechnet man den darin enthaltenen Sauerstoff. Andererseits kannte man die Sauerstoffmenge im angewandten Silberjodat, und aus der Differenz beider Zahlen ergibt sich der Sauerstoffgehalt der Substanz.

Indem BAUMHAUER die Absorptionsapparate für H_2O und CO_2 mit einem getheilt und theilweise mit Quecksilber gefüllten Rohre verband, vermochte er in einer Analyse Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff zu bestimmen. Hierbei wurde nicht während der Verbrennung Stickstoff durch den Apparat geleitet, sondern der Apparat nur einmal mit Stickstoff gefüllt und dessen Volumen vor und nach der Verbrennung bestimmt.

2. Verfahren von LADENBURG. Die Substanz wird mit concentrirter Schwefelsäure und einer gewogenen Menge Silberjodat im zugeschmolzenen Rohre erhitzt. Nach beendeter Reaction wägt man das ganze Rohr, lässt die Spitze in der Flamme sich aufblähen, pumpt die Röhre leer und wägt abermals. Die Differenz giebt die Menge der gebildeten Kohlensäure (A). Nun wird der Röhreninhalt mit Wasser verdünnt, Jodkalium zugegeben und dadurch die überschüssige Jodsäure zerlegt. Es scheidet sich Jod aus, das man in bekannter Weise titirt. Man erfährt dadurch, wie viel Sauerstoff (O) zur Verbrennung der Substanz (S) erforderlich war.

3. Verfahren von STROMEYER (A. 117, 247). Man mischt die Substanz (etwa 0,2 g) mit einem Gemenge von 2 Thln. Kupferoxyd (etwa 3 g) und 1 Thl. Soda (1,5 g), bringt das Gemenge in ein an einem Ende zugeschmolzenes Rohr und fügt noch (3 g) gekörntes Kupferoxyd hinzu. Die Glasröhre verbindet man mittelst eines Korkes mit einer abgezogenen, offenen Glasröhre und erhitzt sie wie bei der gewöhnlichen Elementaranalyse. Wenn die ganze Röhre glüht, schmilzt man das ausgezogene Röhrchen zu, kühlt es ab und bringt den ganzen Röhreninhalt in eine saure Lösung von schwefelsaurem Eisenoxyd (mit 8% Eisenoxyd). Das gebildete Eisenoxydul wird mit Chamäleonlösung titirt und dadurch der zur Oxydation der Substanz erforderliche Sauerstoff bestimmt. Es ist gleichgültig ob bei der Verbrennung das Kupferoxyd zu Kupfer oder bloß zu Kupferoxydul reducirt worden ist.



Jedesmal entsprechen 2FeCl_2 resp. 2FeO einem Atom Sauerstoff.

Durch eine besondere Analyse bestimmt man die bei der Verbrennung der Substanz gebildeten Mengen Wasser und Kohlensäure, addirt die darin enthaltenen Mengen Sauerstoff und zieht für je 2 Atome Eisenoxydul 1 Atom Sauerstoff ab. Die Differenz ergibt die in der Substanz enthaltene Menge Sauerstoff.

4. Verfahren von A. MITSCHERLICH zur gleichzeitigen Bestimmung von Kohlenstoff, Sauerstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Chlor, Brom, Jod, Schwefel, Phosphor (Fr. 15, 374). — Die Substanz wird mit Quecksilberoxyd verbrannt und die gebildete Kohlensäure und Wasser wie gewöhnlich aufgefangen und gewogen. Dann wägt man das reducirte Quecksilber und erfährt dadurch die zur Verbrennung der Substanz erforderliche Menge Sauerstoff. Chlor, Brom, Schwefel und Phosphor bleiben in der Verbrennungsröhre, in der Form von HgCl_2 , Sulfat, Metaphosphat etc. und werden besonders bestimmt. Der Stickstoff entweicht als solcher und in der Form von Stickoxyd. Der Stickstoff wird durch sein Volumen nach bestimmt. Das Stickoxyd wird in einem Kaliapparate, der mit einer Lösung von CrO_3 in Schwefelsäure gefüllt ist, aufgefangen und gewogen.

CARIUS' Verfahren zur Bestimmung von Chlor, Brom, Jod, Schwefel und Phosphor in organischen Substanzen. Ehe wir die zur Bestimmung der Haloide einzeln anwendbaren Methoden beschreiben, sei es gestattet, eine Methode von allgemeiner Anwendbarkeit voranzustellen. Dieselbe ist rasch und leicht ausführbar, erfordert ein Minimum an Reagenzien und giebt sehr scharfe Resultate (CARIUS, B. 3, 697 u. A. 136, 129).

Das Verfahren von CARIUS beruht auf der Oxydation der organischen Substanz durch concentrirte Salpetersäure. Man wendet eine chlor- und schwefelsäurefreie Säure vom spec. Gew. = 1,5 an, wie man sie durch gelindes Erwärmen im offenen Kolben von rother, rauchender Salpetersäure (spec. Gew. = 1,52) erhält. Man wendet anderthalb bis zweimal mehr Säure an, als zur völligen Verbrennung der Substanz nöthig ist, unter der Voraussetzung, dass jedes Molekül Salpetersäure nur 1 Atom Sauerstoff abgiebt (so 0,2—0,3 g Substanz genügen 2—4 g Säure). Die Substanz und die Säure kommen in ein Rohr aus Kaliglas, das einen inneren Durchmesser von 13—14 mm und eine Wan-

von 1,5–2 mm bewitzt. Der Rauminhalt der Röhre beträgt 45–50 ccm. Nach dem wird die Röhre zu einer capillaren Spitze ausgezogen und zugesehmolzen. Bei der Fettsäurereihe genügt ein Erhitzen auf 150–200°; aromatische Verbindungen auf 250–260° und Sulfonsäuren stets auf 260–300° erhitzt werden. Die der Erhitzung beträgt 1½ Stunden. Entwickelt sich sehr viel Kohlensäure bei der, so erhitzt man bei niedrigerer Temperatur und lasse, nach dem Erkalten, die der Röhre sich in der Flamme aufblasen. Sind die Gase ausgetreten, so schmilzt e Röhre zu und erhitzt nun stärker. Beim erneuten Öffnen überzeugt man sich, ler Gase gebildet worden sind. Man kann auf diese Weise sehr leicht prüfen, ob ydation der Substanz eine vollständige ist. Nach beendetem Erhitzen wird der inhalt mit Wasser verdünnt und die gebildeten Oxydationsprodukte (H_2SO_4 , etc.) unter Weise bestimmt. Handelt es sich um die Bestimmung von Cl, Br oder J, t man in die Röhre gleich etwas mehr als die theoretische Menge festes Silber. Nach dem Verdünnen des Röhreninhaltes mit Wasser wird das gebildete $AgCl$ etc.

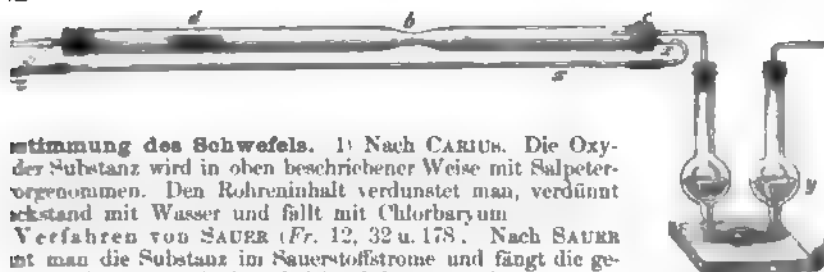


Fig. 10.

Bestimmung des Schwefels. 1) Nach CARLH. Die Oxy- der Substanz wird in oben beschriebener Weise mit Salpeter- vorgekommen. Den Röhreninhalt verdunstet man, verdünnt ckstand mit Wasser und fällt mit Chlorbaryum. Verfahren von SAUER (Fr. 12, 32 u. 178). Nach SAUER st man die Substanz im Sauerstoffstrome und fängt die ge- schweflige Säure in bromhaltiger Salzsäure auf.

man benutzt ein 85 cm langes Verbrennungsröhr, (Fig. 10), i b bis zu 5 mm eingengt ist. Die Substanz kommt in das aschschiffchen d. Der Raum von d bis b wird mit geglühtem Asbest angefüllt (FRE- . In die Vorlage y kommt bromhaltige Salzsäure; sie steht mit einer zweiten e in Verbindung, in welcher sich sehr verdünnte Salzsäure befindet. an beginnt damit die Stelle b stark zu erhitzen, dann leitet man durch x langsam uff in die Röhre und durch z sehr langsam Luft und erhitzt die Substanz sehr ich. Die Röhre erhitzt man von a nach b fortschreitend und leitet zuletzt durch stoff.

a vorderen Ende (bei c) der Röhre condensirt sich zuweilen Schwefelsäure (MUCK, . 16), und es empfiehlt sich daher, die Verbrennungsröhre mit Wasser auszuspülen n Spülwasser in die Vorlage zu gießen.

Verfahren zur gleichzeitigen Bestimmung von Chlor, Schwefel, Phos- Arsen etc. von BRÜGELMANN (Fr. 15, 1; 16, 1). Nach diesem Verfahren wird stanz ebenfalls im Luftstrome verbrannt, die schweflige Säure aber in Aetzkalk itronkalk aufgefangen.



Fig. 20.

man benutzt ein etwa 50 cm langes, 12 mm weites Verbrennungsröhr, in das man - 2 cm vom Ende entfernt — ein zusammengebogenes Platinblech einschiebt (Fig. 20). bis b folgt eine 10 cm lange Schicht gekörnten Aetzkalkes. Der übrige Theil der wird vom Kalk sorgfältig gereinigt. Auf die Kalkschicht kommt eine 5 cm lange e Glasstücke (b c), dann 15–20 cm lang Asbest (c–d) und hierauf die Substanz (e). tzen 10–15 cm der Röhre bleiben leer.

man leitet man bei f Sauerstoff (100 Ccm in der Minute) durch das Rohr, erhitzt erst schicht bei a zum Glühen und rückt mit dem Erhitzen von a nach c hin fort. wird die Substanz erhitzt und schließlich das ganze Rohr von f nach e fortschrei-

Entwickeln sich beim Erhitzen der Substanz leicht entzündliche oder explosive e, so leitet man anfangs Luft durch das Rohr (Fr. 16, 2. — Der Röhreninhalt n Salzsäure gelöst und die Schwefelsäure durch Chlorbaryum gefällt. Sind gleich- Chlor und Phosphor vorhanden, so fällt man zuerst das Chlor, dann die Schwefel- und zuletzt die Phosphorsäure.

Den zur Analyse erforderlichen reinen Aetzkalk bereitet man durch Glü Calciumnitrat (*Fr.* 15, 5 und 185).

Bei der Bestimmung von Brom und Jod benutzt man nicht Aetzkalk, Natronkalk, gebildet durch Vermischen von 1 Thl. Natron mit 4 Thln. Kalk.

Verfahren bei der Analyse flüssiger, flüchtiger Körper: *Fr.* 15, 1

Bestimmung des Phosphors in organischen Substanzen. Dieselbe ganz wie die Bestimmung des Schwefels. Die gebildete Phosphorsäure wird mit Lösung, Uranacetat oder Molybdänlösung gefällt.

Bestimmung von Chlor, Brom und Jod. 1. Nach *CARIUS* (s. S. 12). 1 flüchtigen Körpern wägt man die Substanz in dickwandigen, offenen Röhrchen nach beendeter Oxydation leicht herausgenommen werden können. Leichtflüchtige Substanzen bringt man in durch Glasstöpsel verschließbare Glasröhrchen (*Fig.* 21). Bei Jodbestimmungen muss das ausgeschiedene Jodsilber wiederholt mit Wasser ausgekocht werden, da es hartnäckig Silbernitrat zurückhält.



2. Durch Glühen mit Aetzkalk in einer an einem Ende zugesehnenen Röhre. Der Röhreninhalt wird in verdünnter Salpetersäure gelöst, das Haloid durch Silberlösung gefällt. Bei Jodbestimmungen bildet sich in diesem Falle leicht etwas Jodsäure, und man setzt daher der Lösung etwas schweflige Säure hinzu und dann das Silbernitrat.

3. Nach *BRÜGELMANN* durch Glühen der Substanz im Sauerstoff und Auffangen der Haloide im Natronkalk (S. 13). Auch hier ist bei Jodbestimmungen der Lösung des Natronkalkes erst etwas schweflige Säure zuzusetzen.

4. Nach *E. KOPP* (*B.* 8, 769) und *KLOBUKOWSKI* (*B.* 10, 290). 60 cm lange Röhre von 5—6 cm innerem Durchmesser und 1 mm Wandstärke, die an einem Ende zugeschmolzen ist, bringt man die Mischung der Substanz mit geglühtem Eisenoxyd. Die Mischung wird im Porzellanmörser vorgepulvert und mit Eisenoxyd nachgespült. Die Länge der Eisenoxydschicht 20—25 cm. Dann folgen 20—25 cm Spiralen von dünnem Claviersaure und endlich poröse Krusten von entwässerten Sodakrystallen.

Erst werden die Eisenspiralen zum Glühen erhitzt, dann das Gemisch aus Eisenoxyd und Substanz von vorn nach hinten bis zum zugeschmolzenen Ende. Die noch heiße Röhre senkt man in einen Cylinder mit Wasser, eine halbe Stunde lang im Wasserbade, filtrirt und fällt, nach dem Ansäuern, mit Silbernitrat.

Fig. 21. Stunde lang im Wasserbade, filtrirt und fällt, nach dem Ansäuern, mit Silbernitrat.

5. Durch Glühen mit einem Gemenge von 1 Thl. Soda mit 2 Thln. Salpeter (*VOLHARD*, *A.* 190, 40). In ein 20 cm langes Rohr, das an einem Ende zugeschmolzen ist, bringt man eine 3 cm lange Schicht des vollkommen wasserfreien Gemenges, dann führt man die Substanz ein, spült mit Salzgemisch nach (mengt — bei festem Stoff — mit dem Mischdraht) und füllt die Röhre zu $\frac{2}{3}$ mit Salpeter. Das Rohr schräg gelegt (unter einem Winkel von 30°), erst der Salpeter erhitzt und dann die Substanz fortschreitend vom offenen zum geschlossenen Ende hin. — Schwer flüchtige Substanzen erhitzt man mit dem Gemisch im Porzellantiegel.

6. Nach *KEKULÉ* (*A. Spl.* 1, 340). In vielen organischen Substitutionsprodukten (namentlich substituirten Säuren) lässt sich das Haloid sehr einfach durch anfeuchten und Behandeln der Substanz mit Wasser und Natriumamalgam als Haloïdnatrium in Lösung bringen und daher durch Silberlösung fällen.

Es versteht sich von selbst, dass man bei den Haloïdbestimmungen nicht nöthig hat, das Haloid mit Silberlösung zu fällen und den Niederschlag zu wägen. Die Halogenbestimmungen können auch durch Titration bestimmt werden. Das Verfahren von *VOLHARD* mit Ammoniumdanammonium (*A.* 190, 37) ist hierzu besonders geeignet.

Berechnung der Analysen. — Empirische Formeln. Haben s g Substanz bei der Verbrennung k g Kohlensäure und w g Wasser geliefert, so findet man in s g den Gehalt

$$\text{an Kohlenstoff} = \frac{3k}{11 \cdot s}$$

$$\text{an Wasserstoff} = \frac{w}{9 \cdot s}$$

Beispiel. 0,300 g Essigsäure gaben 0,440 g CO_2 und 0,1809 g H_2O . Den Procenten:

$$\begin{array}{rcl} \text{C} & = & 40,0 \\ \text{H} & = & 6,7 \\ \text{O (Verlust)} & = & 53,3 \\ & & \hline & & 100,0 \end{array}$$

aus diesen Zahlen die empirische Formel zu berechnen, d. h. zu bestimmen, in welchem Atomverhältniss die Elemente mit einander in der Essigsäure verbunden sind, und man jeden Procentgehalt durch das Atomgewicht desselben Elementes. Im Allgemeinen resultiren bei diesen Divisionen Brüche, die man zu eliminiren hat, da die Elemente stets nach einfachen Verhältnissen verbinden. Um dieses zu erreichen, dividirt man mit der kleinsten Zahl in die übrigen und erhält dadurch jedenfalls bei einem Element die Zahl 1. Werden nun für die übrigen Elemente wieder Brüche erhalten, so hat man die erhaltenen Zahlen mit 2, 3, 4 etc. zu multipliciren, bis nahezu ganze Zahlen resultiren. Für die Essigsäure, in obigem Beispiel, ergibt sich:

$$\begin{aligned} 40,0 : 12 &= 3,33 \text{ für den Kohlenstoff,} \\ 6,7 : 1 &= 6,70 \text{ „ „ Wasserstoff,} \\ 53,3 : 16 &= 3,33 \text{ „ „ Sauerstoff.} \end{aligned}$$

Die kleinste Zahl ist 3,33; dividirt man durch dieselbe alle anderen, so erhält man für die Essigsäure die Formel $C_1H_2O_1$, welche mit den Ergebnissen der Analyse genau übereinstimmt:

In Procenten:

$$\begin{array}{rcl} C_1 & = & 12 \\ H_2 & = & 2 \\ O_1 & = & 16 \\ \hline & & 30 \end{array} \quad \begin{array}{rcl} 40,0 \\ 6,7 \\ 53,3 \\ \hline 100,0 \end{array}$$

Die Analyse führt somit für die Essigsäure zur Formel CH_2O . Damit stimmt aber die Zusammensetzung der essigsauren Salze nicht überein. Die Analyse des Silberacetats ergibt:

$$\begin{array}{rcl} C & = & 14,4 : 12 = 1,2 \\ H & = & 1,8 : 1 = 1,8 \\ Ag & = & 64,6 : 108 = 0,6 \\ O & = & 19,2 : 16 = 1,2 \\ \hline & & 100,0 \end{array} \quad \begin{array}{r} 0,6 \\ 2 \\ 3 \\ 1 \\ 2 \end{array}$$

Es berechnet sich die Formel $C_2H_3O_2Ag$ und also für die Essigsäure $C_2H_3O_2$, H_2O .

Die organische Analyse führt nur zur Bestimmung des relativen Verhältnisses, in welchem die Atome mit einander verbunden sind. Der rohen Formel CH_2O entspricht nicht bloß die Essigsäure, sondern auch die Milchsäure und der Traubenzucker, drei total voneinander verschiedene Körper. Die wahre empirische Formel, d. h. das Molekulargewicht der Körper ergibt sich nur aus der Dampfdichte derselben, da nach der AVOGADRO'schen Hypothese die Moleküle aller unzersetzt flüchtigen Substanzen in Gasen den gleichen Raum einnehmen. Durch Multiplication der beobachteten Dampfdichte mit dem constanten Factor 28,87 erhält man das Molekulargewicht der Substanz. Die Essigsäure besitzt eine Dampfdichte = 2,08; daraus folgt das Molekulargewicht $\times 2,08 = 60 = 2(CH_2O) = C_2H_4O_2$, ganz wie bei der Analyse des Silberacetats gefunden wurde.

Da die zu untersuchende Substanz nicht unzersetzt flüchtig (z. B. Milchsäure), so kann man ein flüchtiges Derivat darzustellen. Für die Milchsäure kann hierbei das Lactid oder ein Ester benutzt werden, und dann findet man für sie die Formel $C_6H_{10}O_5$, H_2O . Gelingt es nicht, aus dem Körper irgend ein flüchtiges Derivat darzustellen (wie aus dem Traubenzucker), so bleibt das Molekulargewicht der Substanz unbekannt. Die Formel derselben kann nur durch das Studium von Spaltungen und Umsetzungen der Substanz wahrscheinlich gemacht werden. Dies ist der Fall bei vielen natürlich vorkommenden Substanzen, wie z. B. den Kohlehydraten (Zuckerarten), den Glykosiden, den bitteren Bitterstoffen und Alkaloiden. Der Formel $C_6H_{10}O_5$ entsprechen eine ganze Reihe in der Natur vorkommender Stoffe: Stärke, Cellulose, Gummi etc. Höchst wahrscheinlich besitzen diese Körper ein verschiedenes Molekulargewicht, und wird daher ihre Zusammensetzung durch $x(C_6H_{10}O_5)$ ausgedrückt. Jeder dieser Stoffe hat dann eine andere Dampfdichte und daraus erklärt sich die Verschiedenheit in ihren Eigenschaften.

Bei einer nur einigermaßen erheblichen Anzahl von Atomen im Molekül einer Verbindung gelingt es nicht einmal, aus der organischen Analyse auch nur die empirische Formel eines Körpers mit Sicherheit zu ermitteln.

Es ergab die Analyse einer Reihe von käuflichen Paraffinsorten die mittlere Zusammensetzung:

$$\begin{array}{rcl} C & = & 85,15 \\ H & = & 14,85 \\ \hline & & 100,00 \end{array}$$

Diesen Zahlen entsprechen gleich gut die Formel $C_{21}H_{44}$, $C_{22}H_{46}$, $C_{23}H_{48}$, $C_{24}H_{50}$, $C_{25}H_{52}$, $C_{26}H_{54}$, $C_{27}H_{56}$ u. a.:

| | $C_{21}H_{44}$ | $C_{22}H_{46}$ | $C_{23}H_{48}$ | $C_{24}H_{50}$ | $C_{25}H_{52}$ | $C_{26}H_{54}$ | $C_{27}H_{56}$ |
|---|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| C | 85,13 | 85,16 | 85,19 | 85,21 | 85,23 | 85,25 | 85,27 |
| H | 14,87 | 14,84 | 14,81 | 14,79 | 14,77 | 14,75 | 14,73 |
| | 100,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00 |

Selbst die äußersten Formeln $C_{21}H_{44}$ und $C_{27}H_{56}$ weichen von den gefundenen nur um 0,1 % ab, d. h. um eben so viel wie der gewöhnliche Fehler bei Elementaranalyse beträgt.

Bestimmung der Dampfdichte.

Die Dampfdichtebestimmung ist bei organischen Körpern eine notwendige der Elementaranalyse. Da es sich hierbei um die Ermittlung des Molekulargewichts handelt, also um relativ große Zahlen, so genügt eine annähernde Bestimmung. Die Analyse der Essigsäure liefert das Molekulargewicht $CH_3COOH = 60$, und dieser Formel entspricht eine Dampfdichte = 1,04. Für $C_3H_4O_3$ ist die Dampfdichte = 3,12. Wie man sieht, nimmt von einer Formel zur anderen die Dampfdichte so bedeutend zu, dass Fehler bis zu 10 % für chemische Zwecke fast kaum in Betracht kommen. Dies ist der Grund, warum das Verfahren von V. MEYER zur Bestimmung der Dampfdichte fast ausschließlich in den Laboratorien verdrängt hat. Die Methode ist äußerst bequem und rasch ausführbar, innerhalb weiter Grenzen anwendbar, erfordert sehr wenig Substanz und liefert sehr genaue Resultate. Die anzuwendenden Apparate sind folgende:

1. Verfahren von V. MEYER (B. 11, 1867 u. 22). In diesem Verfahren wird eine gewogene Menge Substanz verdunstet und das Volumen Dampf durch das Luftvolumen bestimmt, welches der Dampf verdrängt.

Der Apparat (Fig. 22 a) besteht aus einem cylindrischen Gefäß b von 100 Ccm Inhalt und 200 mm Höhe, an welches ein Glasrohr von 600 mm Länge mit 6 mm lichter Weite angeschmolzen ist, das oben in eine Erweiterung mündet. Die Höhe von 500 mm ist ein enges Gasentwickelungsrohr

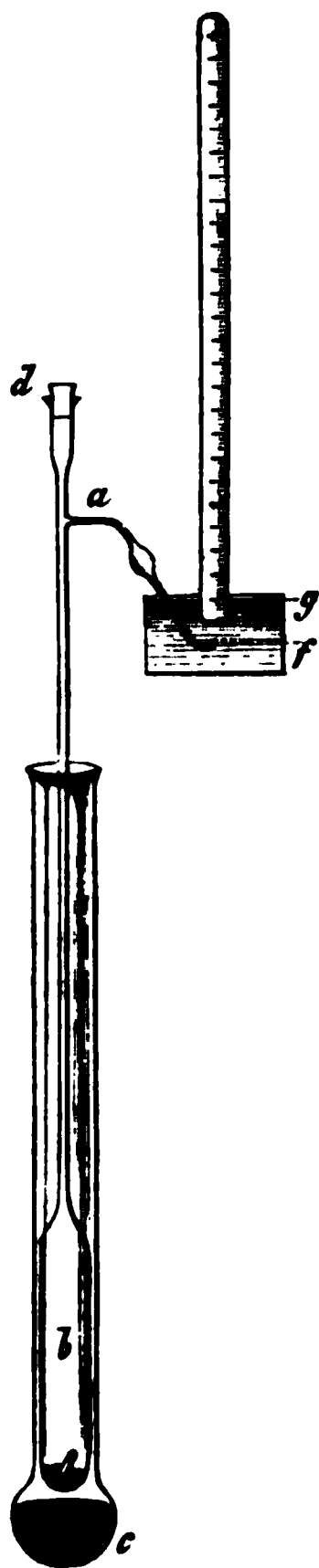


Fig. 22 a.

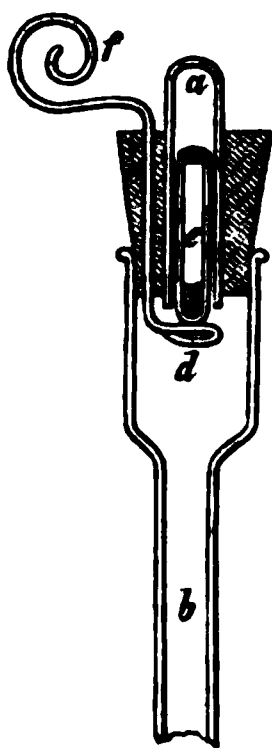


Fig. 22 b.

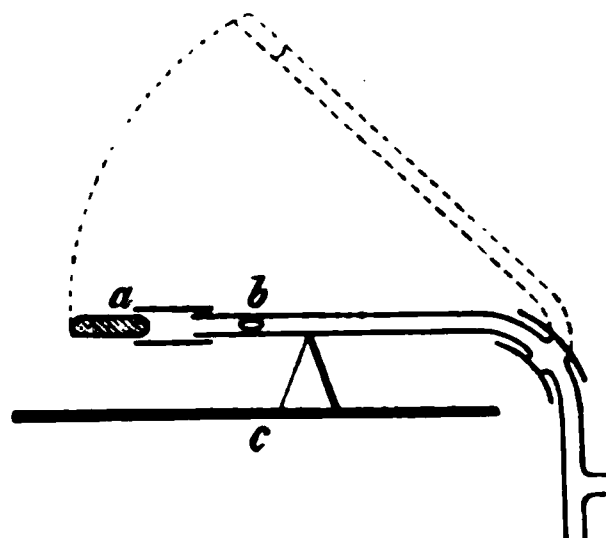


Fig. 22 c.

weit, 140 mm lang) angeschmolzen, das in seinem absteigenden Schenkel eine Erweiterung besitzt. Arbeitet man bei Temperaturen bis zum Siedepunkte desamins (310°), so wird das Gefäß in den Glaskolben c eingehängt, dessen Kapazität 80 Ccm fasst, und dessen Hals etwa 520 mm Länge und 40 mm Höhe hat. Flüssigkeiten dienen Wasser, Xylol, Anilin, Aethylbenzoat, Amylbenzoat, Diphenyl. Sobald Temperaturen über 310° angewendet werden sollen, bedient man sich ein von Blei, und bei sehr hohen Temperaturen ($1500 - 1600^\circ$) benutzt man Gefäße von

In den Boden des Gefäßes *b* bringt man etwas ausgeglühten Asbest und verstopft diese Oeffnung durch einen Gummistopfen *c* (Fig. 22 *b*), in welchem eine Glasröhre *a* von genau derselben Weite wie der lange Hals des Dampfdichtgefäßes. Durch den *a* geht ein Eisendraht *f*, welcher die im Eimerchen *e* befindliche Substanz stützt. Draht ist nicht drehbar, aber durch einen seitlichen Druck auf *f* kann *d* zur Seite gehen werden (L. MEYER, *B.* 13, 491). Man erhitzt nun das cylindrische Gefäß *b* in der Weise. Sobald die Temperatur constant geworden ist, entweichen aus *a* keine Gase mehr. Dann wirft man durch Drücken an *f* das Eimerchen *e* mit der Substanz in das Glasgefäß *b*. Eine andere Vorrichtung zur Einführung der Substanz ist in Fig. 23 *c* abgebildet. Man schiebt dieselbe durch den Schlauchverschluss *a* zunächst nur Stück Carton *c* vor aufsteigender Wärme geschützt ist. Dann lässt man die Wärme, Druck und Wasserniveau ihr vollkommenes Gleichgewicht gefunden haben; wenn nöthig, kann man das Eimerchen des Glasstabs *a* das Wasserniveau genau reguliren. Schließlich lässt man durch Neigen der Röhre *b* die Substanz in das Erhitzungsgefäß einfallen und erhitzt wie angegeben. J. PICCARD, *B.* 13, 1079). Die alsbald austretenden Luft sammelt man über Wasser in einer graduirten Röhre auf. Sobald diese, sobald keine Luft mehr übergeht, in einen mit Wasser gefüllten Cylinder, so dass das Niveau innerhalb und außerhalb des Rohres gleich steht. Man liest das Luftvolumen ab und notirt den Barometerstand und die Temperatur (*t*) derselben. Die Dampfdichte ist

$$D = S \cdot (1 + 0.003665 \cdot t) \cdot 587.780 \\ (B - w) \cdot V$$

- Gewicht der Substanz
- der auf 0° reducirte Barometerstand,
- Tension des Wasserdampfes bei *t*°,
- das gemessene Luftvolumen.

Man wendet so viel Substanz an, dass ihr Dampf weniger als 1 ccm beträgt (höchstens 0,1 gr.). — Bei Substanzen, auf die der Sauerstoff einwirkt, füllt man das Glasgefäß mit reinem Stickstoff, welchen man vermittelt einer Glasröhre bringt, die bis auf den Boden von *b* reicht. (Der Stickstoff wird durch Kochen einer Lösung von 1 Thl. $K_2Cr_2O_7$, 1 Thl. NH_4NO_3 , 1 Thl. käuflichem $NaNO_2$ und 3 Thl. H_2O set. Man leitet ihn zunächst über eine Schicht glühenden FeO).

2. Verfahren von GAY-LUSSAC. Nach GAY-LUSSAC wird gewogene Menge Substanz in Dampf verwandelt und das Gewicht des letzteren bestimmt. Durch Division des Gewichtes der Substanz (und also auch des Dampfes) durch das Gewicht des Dampfes (und also auch des Dampfes) durch das Gewicht des Dampfes (und also auch des Dampfes) erhält man die gesuchte Dampfdichte. Bei dem Verfahren, wie es ursprünglich GAY-LUSSAC angab, wurde die Substanz in ein mit Quecksilber gefülltes, graduirtes Rohr gebracht, das sich in einem mit Quecksilber befind. Das Quecksilber wurde direkt erhitzt, und daher konnte das Verfahren nur bei leichtflüchtigen Substanzen benutzt werden. Erst durch die von HOFMANN (*B.* 1, 198) führten Verbesserungen ist die Methode zu einer leicht handhabbaren, gefahrlosen und selbst bei hochsiedenden Körpern verfahren geworden.

Eine etwa 1 m lange und 15–20 mm weite, oben geschlossene calibrirte Glasröhre ist mit Quecksilber gefüllt und in einer Stahlwanne umgestülpt. Die getheilte Röhre steckt, durch Kork gehalten, in einer 40 mm weiten und 80–90 cm langen Glasröhre. In den unteren Kork ist ein Gasabfuhrrohr eingeschmolzen. Durch den unteren Kork leitet man die Dämpfe eines siedenden Körpers ein (Wasser, Fuselöl, Anilin etc.), durch die die getheilte Röhre erhitzt werden soll.

Die Substanz wird in durch Glasstopfen verschließbare Kügelchen von 0,02–0,1 ccm (Fig. 24) gebracht und muss den Raum der Kügelchen völlig ausfüllen. Man lässt die Substanz in dem getheilten Rohre aufsteigen und leitet nun die Dämpfe des siedenden Körpers Handbuch



Fig. 23.

Fig. 24.

den Körpers in den Raum zwischen beiden Röhren. Dadurch, dass man das Umhüllrohr höher oder niedriger stellt, bewirkt man, dass nur die Substanz und eine Schicht des Quecksilbers in der graduirten Röhre erhitzt wird. Hat sich ein con Niveau eingestellt, so liest man das Dampfvolumen ab und misst die Quecksilberhöhe über der Wanne mit einem Pendelkathetometer. Trägt die graduirte Röhre auch eine Millimetertheilung, so ist diese Ablesung leicht auszuführen. Man notirt zugleich die Höhe des Quecksilbers unter dem Kork der Umhüllungsrohre und bestimmt die mittlere Temperatur der Quecksilbersäule, indem man an die Mitte der aus der Wanne hervorragenden Quecksilbersäule (vom Niveau des Quecksilbers in der Wanne an bis zur unteren Oberfläche des Korkes gemessen) ein Thermometer anlegt. Außerdem liest man das Barometer ab. Die Dampfdichte D ist dann

$$D = \frac{p \cdot 760 \cdot (1 + \alpha t_1)}{0,00129 \cdot v \cdot H},$$

wo p = Gewicht der Substanz,
 v = Volumen des Dampfes bei t_1° und h mm Barometerstand (von der Zimmertemperatur t).

$$\text{Dabei ist } H = \frac{h}{1 + 0,00018 \cdot t} - \left(\frac{h_1}{1 + 0,00018 \cdot t_1} + \frac{h_2}{1 + 0,00018 \cdot t_2} + s \right).$$

ist h_1 = Höhe der Quecksilbersäule vom Niveau der Wanne bis zu der unteren Kork gemessen bei t_1° , h_2 = Höhe der Quecksilbersäule im Innern des Rohres bis zur unteren Korkfläche bei t_2° , s = Spannkraft des Quecksilberdampfes.

Spannkraft des Quecksilberdampfes in Millimetern (nach REGNAULT)

| Temp. | s | Temp. | s | Temp. | s |
|-------|------|-------|-------|-------|--------|
| 80° | 0,35 | 180° | 11,00 | 280° | 155,17 |
| 100° | 0,75 | 200° | 19,90 | 300° | 242,15 |
| 120° | 1,53 | 220° | 34,70 | 320° | 368,73 |
| 140° | 3,06 | 240° | 58,82 | 340° | 548,35 |
| 160° | 5,90 | 260° | 96,73 | | |

In dieser Berechnung wird vorausgesetzt, dass die frei herausragende Quecksilbersäule die mittlere Temperatur t_1° habe, und dass die erhitzte Quecksilbersäule h_1 überall die Temperatur der siedenden Flüssigkeit t_1° besitze. Dies ist nur annähernd richtig, im

aber genau genug für die Zwecke der Molebestimmung. Will man die Drucksäule bei einheitlichen Temperatur bestimmen, so kann man die einfache von HOFMANN (B. 9, 1304) gebene Vorrichtung.

Apparat zur Erzeugung des die Barometer leere umspülenden Dampfstromes: HOFMANN (B. 9, 1306).

Da getheilte Röhren beim Erhitzen springen, so rath HOFMANN, eine cylindrische nicht getheilte Röhre anzuwenden, den Dampfvolumens durch einen aufgeklebten I-Streif zu markiren und nachher das Volumen auszumessen. Die Höhe der Quecksilbersäule werden mit dem Kathetometer gemessen.

Die Vorzüge des GAY-LUSSAC-HOFMANN'schen Verfahrens bestehen darin, dass nur wenig Substanz erforderlich ist, und die Bestimmungen unter erheblich vermindertem vorgenommen werden. Letzterer Umstand ist es in der Mehrzahl der Fälle die Dampf bei Temperaturen zu bestimmen, die sogar dem Siedepunkte der Substanz liegen. So hat HOFMANN die Dichte von bei 150° siedenden Körpern im Wasserdampf bestimmen.

Anwendung eines 1/3 m langen Versuches gelang es BRÜHL (B. 9, 1369), sogar die Dichte eines bei 250° siedenden Körpers bei 100° zu bestimmen.

Modifikation von HOFMANN. Statt das Volumen des gebildeten Dampfes zu beobachten, kann man die Substanz in einem mit Quecksilber gefüllten Gefäß gasen und aus dem Volumen des verdrängten Quecksilbers das Volumen des Dampfes

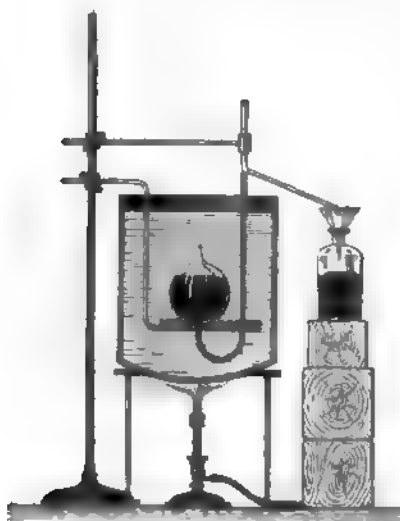


Fig. 25.

u (HOPMANN, *A. Spl.* 1, 10). Einen hierzu geeigneten Apparat hat WATTS (1781) beschrieben. Einfacher sind die von V. MEYER (*B.* 9, 1216 und 10, 2068), besonders von GOLDSCHMIEDT und CIAMICIAN (*B.* 10, 641, Fig. 25 und 26) angegebenen Apparate. (Vgl. auch HOPMANN, *B.* 11, 1684; FRIEDRICH, *A.* 185, 199). Bezug der Resultate: *B.* 10, 643 und 2071. Bei hoch siedenden Körpern benutzt man Sperrflüssigkeit WOOD'sches leichtflüssiges Metall.

Verfahren von DUMAR. Dem Verfahren von DUMAR liegt das entgegengesetzte zu Grunde wie jenem von GAY-LUSSAC. Nach DUMAR wird ein Gefäß von bestimmtem Rauminhalt mit dem Dampf der Substanz angefüllt und dann dieser Dampf gemäß dem DUMAR'schen Verfahren verjagt, viel mehr Substanz als jenes von GAY-LUSSAC und wird nur noch selten in der organischen Chemie angewandt. Ein Glasballon mit ausgezogener Halsöffnung wird sorgfältig gereinigt, getrocknet und dann wie in Fig. 27 ausgezogen. Man bringt den Ballon und bestimmt dabei die Temperatur t der Wage und den Barometerstand h . Bringt man die Substanz dadurch in den Ballon, dass man denselben erhitzt und taucht in die flüssige oder geschmolzene Substanz eintaucht. Beim Erkalten steigt die Substanz (5–7 g) in den Ballon. Hierauf bringt man den Ballon in ein Oel- oder Wasserbad und lässt nur die äußerste Spitze des Ballons aus dem Bade herausragen. Nun wird der Ballon erhitzt (30–40° über den Siedepunkt der Substanz) und die Substanz ins Kochen kommt und die Luft aus dem Ballon ausströmt. Strömt der Dampf mehr aus der Spitze aus, so wird die Spitze zugeschmolzen und der Ballon ist fertig. Beim Zuschmelzen des Ballons beobachtet man die Temperatur t_1 des Bades

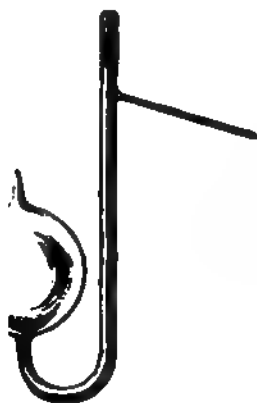


Fig. 26.



Fig. 27.

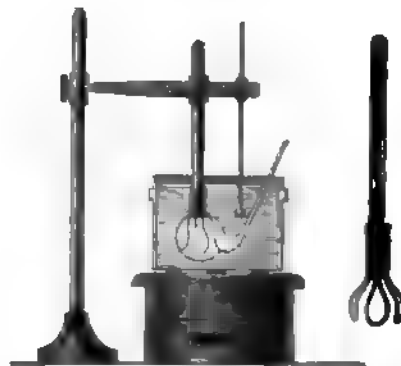


Fig. 28.

im Barometerstand h_1 . Den zugeschmolzenen Ballon öffnet man unter Quecksilber. Quecksilber füllt den Ballon an, und gießt man es nachher in einen getheilten Cylinder, so erhält man den Rauminhalt v des Ballons. Die gefundene Dampfdichte D ist

$$D = \frac{(B_1 - B + p) \cdot (1 + 0,00366 \cdot t_1) \cdot 760}{v \cdot 0,001293 \cdot h_1}$$

wo B = Gewicht des Ballons bei t° und h mm,

B_1 = Gewicht des Ballons mit Dampf (nach dem Zuschmelzen),

v = Rauminhalt des Ballons,

0,001293 = Gewicht von 1 cm Luft bei 0° und 760 mm,

p = Gewicht der Luft im Ballon bei t° und h mm,

$$= \frac{v \cdot 0,001293 \cdot h}{1 + 0,00366 \cdot t} \cdot 760$$

Bei der obigen Berechnung ist die Ausdehnung des Glasballons nicht in Rechnung genommen. Der Rauminhalt des Ballons wird nämlich bei gewöhnlicher Temperatur (t°) bestimmt, während der Dampf bei der höheren Temperatur t_1 den Ballon erfüllt. Der Fehler, welchen man hierbei begeht, ist ein sehr unbedeutender.

Zur Erleichterung der Berechnung hat BROWN (*Journ. chem. soc.* [2] 4, 72 und 8, 323) eine Tabelle geliefert, in welchen der Werth von $\frac{0,001293}{(1 + 0,00366 \cdot t) \cdot 760}$ von Grad zu Grad

berechnet ist. Sollte beim Vergasen der Substanz nicht alle Luft aus dem Ballon trieben worden sein, so wird beim nachherigen Oeffnen des Ballons das Quecksilber den Ballon nicht völlig ausfüllen. Es bleibt eine Luftblase zurück, deren Volumen man durch Nachgießen von Quecksilber aus einer Burette oder durch Auswägen mit Quecksilber ermitteln kann. Die Dampfdichtebestimmung ist darum nicht verloren. Ist nämlich das Volumen der Luftblase = c bei t_{11}° , so ist die Dampfdichte

$$= \frac{B_1 - B + v \cdot nt - c \cdot nt_{11}}{v - v_1 \cdot n \cdot t_1},$$

wo v = das Volumen der Luftblase im Momente des Zuschmelzens des Kolbens und also

$$v = \frac{c \cdot (1 + 0,00366 \cdot t_1) \cdot h_{11}}{(1 + 0,00366 \cdot t_{11}) \cdot h_1},$$

$$nt = \frac{0,001293}{1 + 0,00366 \cdot t}.$$

Um das DUMAS'sche Verfahren auch bei wenig Substanz (1 g) benutzen zu können (die hierbei zum Theil wieder gewonnen wird), und um den Dampf nicht unnütz zu erhitzen zu müssen, verbindet HABERMANN (A. 187, 341) den Ballon, durch ein Kugelrohr mit einer Wasserstrahlpumpe. Die beim Erhitzen überdestillirende Substanz sammelt sich im Kugelrohr. Beim Zuschmelzen des Ballons notirt man den Stand des Manometers an der Pumpe.

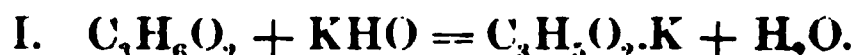
Bei allen Dampfdichtebestimmungen hat man sorgfältig darauf zu achten, dass die Substanz unzersetzt verdampft. Operirt man unter gewöhnlichem Druck, so muss der Dampf weit über den Siedepunkt der Substanz erhitzt werden, sonst fällt die Dampfdichte viel zu hoch aus. Bei niederen Temperaturen verhalten sich die Dämpfe nicht wie Gase und weichen vom MARIOTTE'schen Gesetz ab. So fand CAHOURS (A. 56, 176) die Dampfdichte der Essigsäure

| | | | | | | | |
|-----|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|
| bei | 130° | 150° | 170° | 190° | 220° | 240° | 270° |
| = | 3,105 | 2,727 | 2,480 | 2,378 | 2,132 | 2,090 | 2,088. |

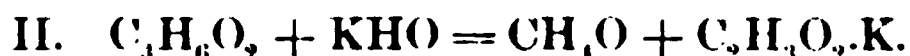
Also erst 100° über dem Siedepunkte der Essigsäure blieb die Dampfdichte constant, d. h. bei weiterem Erhitzen dehnte sich der Essigsäuredampf um eben so viel aus wie die Luft, und das Verhältniss ihrer Gewichte blieb unverändert. Weit rascher verhalten sich die Dämpfe den Gasen, wenn man den Druck vermindert, daher kann man nach dem HOFMANN'schen Verfahren, die Dampfdichte sogar unterhalb des Siedepunktes der Substanz bestimmen.

Rationelle Formeln. — Isomerie.

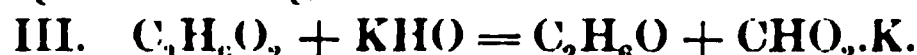
Aus der Elementaranalyse ergibt sich, selbst nach der Controle durch die Dampfdichtebestimmung, nur die empirische Formel der untersuchten Kohlenstoffverbindungen. Um einen Einblick in die Natur derselben zu erhalten, d. h. ihre Bildungsweise und Spaltungen zu erklären, ist es durchaus erforderlich, die empirische Formel in eine rationelle aufzulösen. Betrachten wir z. B. die 3 organischen Verbindungen, denen die empirische Formel $C_3H_6O_2$ zuweisen. Alle 3 sind isomere Körper und besitzen die gleiche Zusammensetzung, aber schon ihr Geruch ist verschieden, so ihre Löslichkeit in Wasser, und gegen Reagenzien zeigen sie vollends ein totally verschiedenes Verhalten. Der erste dieser 3 Körper reagirt sauer. Uebergießt man eine concentrirte Kalilauge, so erstarrt er zu einem Brei von Kaliumpropionat:



Der zweite Körper reagirt neutral, riecht aromatisch und nicht essigsäurearomatisch wie der erste. Erwärmt man ihn in einer Retorte mit derselben Kalilauge, so entweicht ein flüchtiger Körper — Holzgeist — und der Retortenrückstand erweist sich als Kaliumacetat.

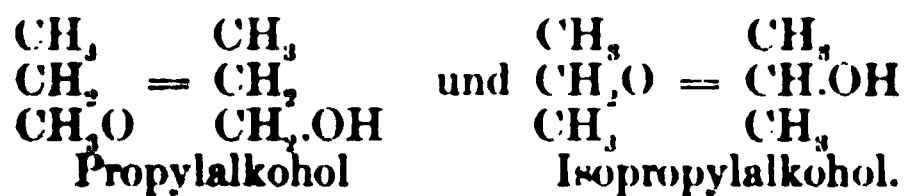


Der dritte Körper endlich riecht aromatisch wie der zweite, zerfällt aber bei Behandlung mit Kalilauge in Weingeist und Kaliumformiat.



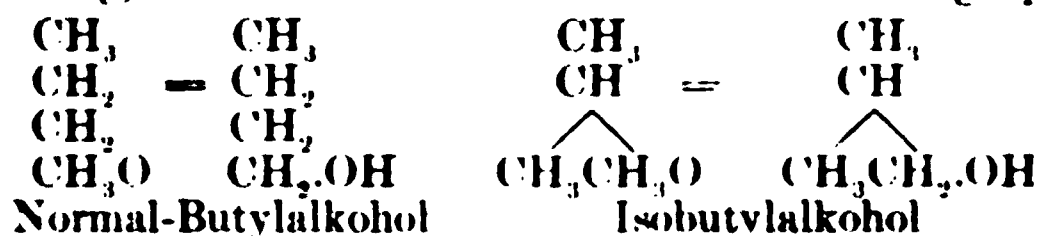
Man ersieht aus diesem Beispiele, welches sich unausgesetzt in der organischen Chemie wiederholt, dass empirische Formeln bei Kohlenstoffverbindungen von geringem Molekulargewicht viel einfacher liegen als die Verhältnisse in der unorganischen Chemie. Die Zahl der Verbindungen, welche ein Element zu bilden vermag, ist dort eine sehr beschränkte. Die Formel HNO_3 deutet nur einen Körper an. Auch wenn wir diese Formel nicht in die rationelle auflösen, so wissen wir, dass es nur eine Verbindung ist.

NO_2 , OH auflösen, wissen wir, dass dieselbe einer flüchtigen Flüssigkeit zugehört, die leicht einen Theil ihres Sauerstoffes an andere Körper abgibt u. s. w. Die BaSO_4 erinnert an einen festen, unlöslichen Körper, der aus Schwefelsäure und Barium leicht zusammengesetzt werden kann. Nur selten bleiben wir beim Anblicke einer chemischen Formel im Zweifel. Das Zeichen P bedeutet Phosphor, sagt aber nicht, ob man es mit gewöhnlichem weissen oder mit rothem Phosphor zu thun hat. Die Formel Cr_2O_3 deutet Chromoxyd an, kann aber eben so gut das in Säuren leicht lösliche, wie das in Säuren unlösliche Chromoxyd bezeichnen. Diese Erscheinung — Verschiedenheit der Eigenschaften bei gleicher Zusammensetzung und gleichem Molekulargewicht — bezeichnet man als Isomerie. Dieselbe kommt in der Mineralchemie vereinzelt vor, ist aber in der organischen Chemie ganz gewöhnlich. Sie erklärt sich durch eine verschiedene Bindung der Elemente im Molekül der Verbindung unter einander. CLAUS (*Grundzüge der modernen Theorie*, Freiburg 1871), hat vorgeschlagen, nur diejenigen Verbindungen isomer zu nennen, in welchen Kohlenstoffatome gleichartig gebunden, die heterogenen Elemente aber verschieden gebunden sind:



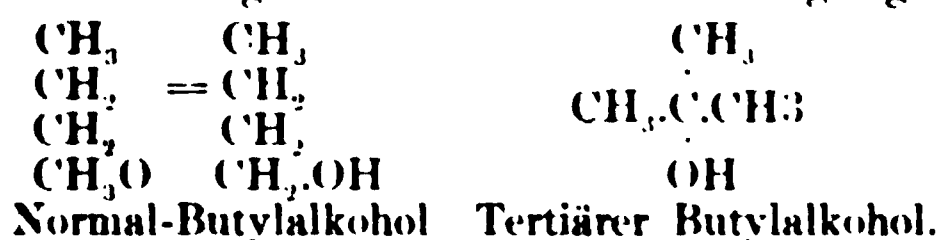
In diesem Beispiele sind die Kohlenstoffatome unter einander gleichartig verbunden, während die Wasserstoffatome, nur das Sauerstoffatom ist bald an ein äußeres, bald an ein inneres Kohlenstoffatom gelagert.

Metamer sind dann solche Verbindungen zu bezeichnen, in denen die heterogenen Elemente gleichartig, die Kohlenstoffatome aber verschieden gruppiert sind:



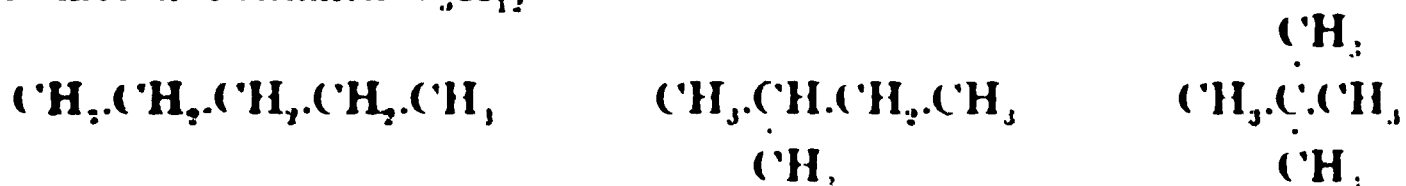
In diesen beiden Körpern ist der Sauerstoff jedesmal in der Form von CH_2O vorhanden. Während aber im Normal-Butylalkohol ein mittleres Kohlenstoffatom mit höchstens zwei anderen Kohlenstoffatomen verbunden ist, sehen wir im Isobutylalkohol ein Kohlenstoffatom mit allen drei anderen vereinigt.

Isometamer könnten diejenigen Verbindungen bezeichnet werden, in denen die Kohlenstoffatome wie heterogene Elemente verschieden gelagert sind.



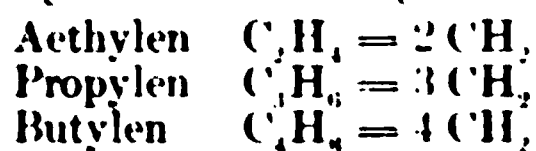
Nach dieser Bezeichnungsweise können Kohlenwasserstoffe von gleicher Zusammensetzung nicht als isomere, sondern als metamere Verbindungen bezeichnet werden.

Die isomeren Pentanen C_5H_{12} :



Obwohl die Kohlenstoffatome jedesmal verschieden gebunden. Im Sprachgebrauch überwiegt jedoch das Wort isomer zur Bezeichnung gleich zusammengesetzter Verbindungen.

Von der Isomerie verschieden ist die Polymerie, worunter man Gleichheit der Zusammensetzung bei verschiedenem Molekulargewicht versteht. So sind Glycerin $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ und Milchsäure $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_5$ polymer. Die sehr zahlreiche Reihe der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} zeigt vom ersten bis zum letzten Gliede dieselbe Zusammensetzung, aber ein fortwährend steigendes Molekulargewicht:



Nur in der Mineralchemie bekannten Fälle von Allotropie der Elemente oder Isomerie der Verbindungen dürften wohl sämtlich auf Polymerie zurückzuführen sein.

Außer den aufgeführten Fällen sind in der organischen Chemie noch einige Isomerfälle bekannt, die sich nicht durch eine verschiedene Lagerung der Elemente erklären lassen. Hierher gehören die isomeren Formen der Milchsäure $C_3H_6O_3$, der Weinsäure und Traubensäure $C_4H_6O_6$, der Zuckerarten $C_6H_{12}O_6$, $C_6H_{12}O_5$ u. s. w. Nach unseren heutigen theoretischen Anschauungen kann es für eine zweibasisch-vieratomige Säure $C_4H_6O_6$ nur zwei rationelle Formeln geben:



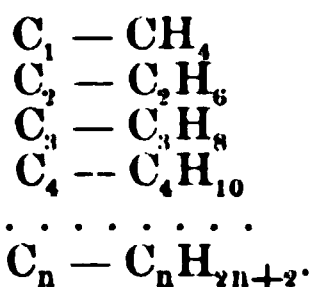
Nun kennen wir aber eine rechts- und eine linksdrehende Weinsäure, eine optisch inaktive (in rechts- und linksdrehende Weinsäure) spaltbare Traubensäure, eine inaktiv nicht spaltbare Traubensäure und endlich noch eine amorphe, zerfließliche Metaweinsäure. Wenngleich das allgemeine Verhalten dieser isomeren Säuren ein ziemlich analoges ist, dieselben auch vielfach in einander übergeführt werden können, so zeigen sie doch auch wieder in rein chemischer Hinsicht manche auffallende Unterschiede. Die verschiedenen „Weinsäuren“ krystallisiren ohne Wasser, die beiden „Traubensäuren“ halten Krystallwasser; der traubensaure Kalk ist in Wasser schwerer löslich als der weinsaure Kalk u. s. w. CARIUS (A. 126, 216; 130, 237) hat diese Isomeriefälle als physikalische Isomerie bezeichnet; LAUBENHEIMER (B. 9, 766), ZINCKE (A. 198, 191). — VAN'T HOFF (*Die Lagerung der Atome im Raume*, Braunschweig 1877) erklärt die physikalische Isomerie durch eine verschiedene räumliche Stellung der Atome im gleichartigen Molekül. Er nimmt in den betreffenden Körpern die Gegenwart von asymmetrischen Kohlenstoffatomen an, d. h. solchen, die mit 4 verschiedenen Atomen oder Gruppen verbunden sind.

Struktur der Kohlenstoffverbindungen.

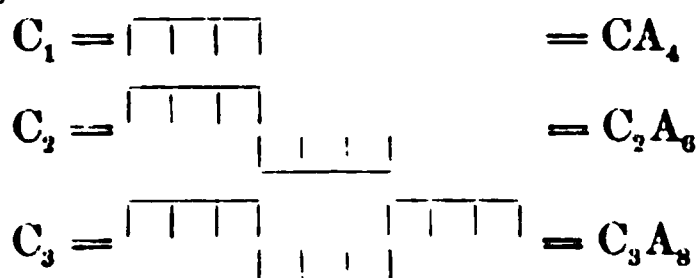
Gesättigte Verbindungen. Gesetz der paaren Atomzahl (KEKULÉ, A. 10, 129). Untersucht man, wie viel Atome irgend eines Elementes sich mit einem Kohlenstoffatome höchstens verbinden können, so kommt man zu der Ueberzeugung, dass der Kohlenstoff ein vierwerthiges Element ist:



Das Sumpfgas CH_4 ist der wasserstoffreichste Kohlenwasserstoff; Kohlendioxid CO_2 ist das Produkt der totalen Verbrennung von Kohlenstoff u. s. f. Daraus folgt aber noch nicht, dass 2 Kohlenstoffatome achtwertig, 3 Kohlenstoffatome zwölfwertig sind u. s. w. Bis jetzt ist es nicht gelungen, mit 2 Kohlenstoffatomen (C_2) mehr als sechs Atome Wasserstoff, Chlor u. s. w. zu verbinden, mit C_3 mehr als acht Atome, mit C_4 — zehn Atome. Oder allgemein, die wasserstoffreichsten Kohlenwasserstoffe sind bei



Man bezeichnet die Kohlenwasserstoffe $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ als Grenzkohlenwasserstoffe oder gesättigte Kohlenwasserstoffe. Derselbe Ausdruck („gesättigte“) wird für andere wasserstoffreichsten, organischen Verbindungen (Alkohole, Säuren u. s. w.) gebraucht. Die Grenze der Kohlenstoffverbindungen folgt daraus, dass beim Aneinanderlagern von Kohlenstoffatomen jedes Atom je eine Affinität einbüßt. Dadurch entsteht die „Kohlenstoffkette“ oder das „Kohlenstoffskelett“ einer organischen Verbindung. Am anschaulichsten ergibt sich das Gesagte aus der graphischen Darstellung. Bezeichnet man die Verwandtschaftseinheiten (Affinitäten) eines Kohlenstoffatoms durch Striche, so bleiben beim Aneinanderfügen zweier Kohlenstoffatome nur 6 Affinitäten übrig u. s. w.



Für jedes neu hinzutretende Kohlenstoffatom steigt die Summe der Affinitäten um 2 Einheiten.

Die freien Affinitäten im Kohlenstoffskelett können durch Wasserstoff, Chlor, Brom

Stickstoff, Phosphor, Sauerstoff, Metalle u. s. w. vertreten werden. In dieser Weise kann man die Formeln aller denkbaren, gesättigten Kohlenstoffverbindungen.

Weil ein Atom von ungerader Werthigkeit nur eine ungerade Anzahl von Affinitäten an sich kann oder — wenn von Kohlenwasserstoffen ausgegangen wird — weil ein ungerades Element stets eine ungerade Anzahl von Wasserstoffatomen ersetzt, so muss notwendig in jeder organischen Verbindung die Summe der Wasserstoffatome und der sie ersetzenden ungeradatomeigen Elemente stets eine gerade sein (Gesetz der paaren Atomzahl). Dass in jedem gesättigten Kohlenwasserstoff die Summe der Wasserstoffatome stets eine gerade ist, folgt schon aus der allgemeinen Formel C_nH_{2n+2} für diese Kohlenwasserstoffe.

$CHCl_3$ Chloroform,
 $C_2Cl_3O.NH_4$ Trichloressigsäures Ammoniak,
 CH_3N Methylamin,
 CHN Blausäure,
 C_2H_5P Triäthylphosphin.
 CH_2Cl_2NO Chloralammoniak u. s. w.

In den aufgeführten Beispielen ist die Summe der Wasserstoff- und Chloratome, der Wasserstoff-, Chlor- und Stickstoffatome u. s. w. stets eine gerade.

Das Gesetz der paaren Atomzahl erlaubt zuweilen das Ergebniss der Elementaranalyse zu controliren, resp. zu ergänzen. Die Analyse der Weinsäure z. B. ergiebt das Atomverhältniss $C_4H_6O_4$, eine Formel, die wegen der ungeraden Wasserstoffatome unmöglich ist. Die Formel muss daher mindestens verdoppelt werden. In jenen Fällen, wo es bis jetzt nicht möglich war, das Molekulargewicht einer organischen Substanz durch eine Dampfdichtebestimmung festzustellen (bei Alkaloiden, Albuminaten, Zuckern u. s. w.), bietet das Gesetz der paaren Atomzahl ein wichtiges Hilfsmittel, das Ergebniss der Elementaranalyse zu controliren.

Ungesättigte Verbindungen. Ausser den gesättigten Kohlenstoffverbindungen ist noch die weit zahlreichere Klasse der ungesättigten Verbindungen d. h. solcher, die weniger Wasserstoff enthalten als der allgemeinen Formel C_nH_{2n+2} entspricht.

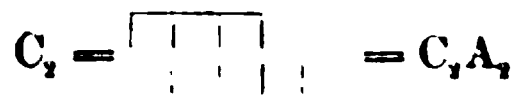
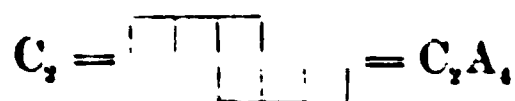
Bleiben wir zunächst bei den Kohlenwasserstoffen, als den Stammsubstanzen aller Kohlenstoffverbindungen, stehen, so zeigt die Erfahrung, dass alle bisher bekannten Kohlenwasserstoffe sich in Reihen mit abnehmendem Wasserstoffgehalt ordnen lassen, der Formel

$$C_nH_{2m}, \text{ wo } m < n \text{ ist.}$$

Für C_6 haben wir z. B.



Auch hier gilt ausnahmslos das Gesetz der paaren Atomzahl: es giebt nur Kohlenwasserstoffe mit gerader Anzahl von Wasserstoffatomen, und in ihren Derivaten ist immer die Summe der Wasserstoffatome und der den Wasserstoff ersetzenden ungeradatomeigen Elemente eine gerade. Wir erklären die Bildung der ungesättigten Verbindungen aus der dichteren Bindung der Kohlenstoffatome. Während bei den gesättigten Verbindungen die Kohlenstoffatome durch je eine Affinität an einander gebunden sind, werden in ungesättigten Verbindungen die Kohlenstoffatome durch je zwei oder drei Affinitäten an einander gehalten. Am augenscheinlichsten lässt sich dies durch graphische Darstellung demonstrieren:



Lässt jedes Kohlenstoffatom bei seiner Bindung 2 oder 3 Affinitäten ein, so bleibt notwendig eine gerade Zahl von Affinitäten übrig.

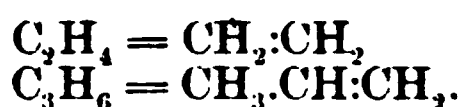
Je mehr Kohlenstoffatome sich an einander lagern, um so mehr wächst natürlich die Zahl der wasserstoffärmeren Verbindungen. Bei den Verbindungen mit 2 oder 3 Atomen Kohlenstoff giebt es nur je 3 Kohlenwasserstoffe:



Bei C_4 sind jedoch schon 5 Kohlenwasserstoffe bekannt:



es wächst nicht nur die Zahl der wasserstoffärmeren Körper überhaupt, sondern in jeder Körperklasse steigt die Zahl der Isomeriefälle. Die Kohlenwasserstoffe C_2H_6 und C_4H_{10} existiren nur in einer Form:



Auch für den Kohlenwasserstoff C_3H_4 ist nur eine Form möglich $\text{CH}:\text{CH}$.

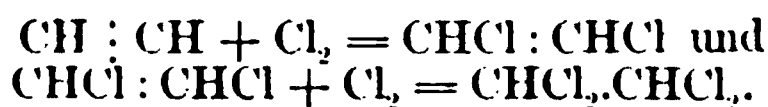
Die Struktur eines Kohlenwasserstoffes C_3H_4 kann aber in zweifacher Weise gedeutet werden:



Im ersten Falle ist das mittlere Kohlenstoffatom zweimal mit 2 Kohlenstoffatome durch je 2 Affinitäten gebunden; im anderen Falle ist dasselbe Kohlenstoffatom einmal durch einfache und dann durch dreifache Bindung mit den anderen Kohlenstoffatome verknüpft. Die Erfahrung bestätigt durchaus diesen theoretischen Schluss. Es giebt in der That zwei Kohlenwasserstoffe C_3H_4 , welche sich sehr auffallend in ihrem Verhalten unterscheiden.

Eine allgemeine Eigenschaft der ungesättigten Verbindungen ist ihre Fähigkeit, in gesättigte Verbindungen überzugehen. Am bequemsten lässt sich dies durch Brom nachweisen. Fast alle ungesättigten Verbindungen, von der im Bisherigen erläuterten Constitution, verbinden sich, schon bei gewöhnlicher Temperatur und bei gewöhnlichem Druck leicht mit Brom. Es genügt, einen solchen Körper mit Brom zusammen zu bringen, und sofort die Farbe des Letzteren verschwinden zu sehen. Natürlich gehen die ungesättigten Verbindungen auch vollkommen analoge Verbindungen mit dem Chlor ein. Aber einmal ist die Handhabung dieses gasförmigen Elementes eine minder bequeme, und zweitens wirkt das Chlor oft zu heftig ein und bewirkt eine Zerstörung der Substanz. Das Jod endlich ist viel zu schwach in seinen Affinitäten: es verbindet sich nur träge mit den ungesättigten Verbindungen, und die gebildeten Additionsprodukte sind von geringer Beständigkeit. Die ungesättigten Verbindungen nehmen auch direkt, aber nicht immer leicht, Wasserstoff auf. Auch Haloidsäuren (HCl , HBr , HI), unterchlorige Säure HClO u. a. Körper können an ungesättigte Verbindungen angelagert werden.

In allen diesen Fällen geht die mehrfache Bindung der Kohlenstoffatome in eine einfache über:

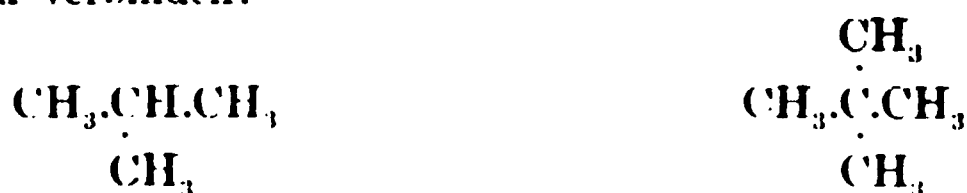


Je inniger die Bindung der Kohlenstoffatome ist, d. h. mit je mehr Affinitäten die Kohlenstoffatome an einander hängen, um so leichter lässt sich diese Bindung lösen, und so leichter erfolgt eine direkte Addition von Haloiden, Wasserstoff u. s. w. Während z. B. das Aethan $\text{C}_2\text{H}_6 = \text{CH}_3.\text{CH}_3$ von Chlor nur schwer angegriffen wird, verbindet sich das Aethylen $\text{C}_2\text{H}_4 = \text{CH}_2:\text{CH}_2$ lebhaft und unter Wärmeentwicklung mit Chlor. Das Acetylen $\text{C}_2\text{H}_2 = \text{CH}:\text{CH}$ endlich nimmt so begierig Chlor auf, dass beim Zusammentreffen beider Körper, selbst bei Lichtabschluss, Verpuffung eintritt.

In den bisher aufgeführten Beispielen der Kohlenstoffbindung haben wir es nur mit Formeln zu thun gehabt, welche eine offene Kette bilden, d. h. solchen, bei denen jedesmal ein neues Kohlenstoffatom mit den schon vorhandenen Kohlenstoffatomen in Verbindung tritt, ohne dass angegeben wäre, wann die Möglichkeit einer weiteren Anlagerung erlischt. Bei der geradlinigen Anlagerung, wo 1 Kohlenstoffatom mit höchstens 2 anderen in Verbindung tritt (secundäre Bindung):

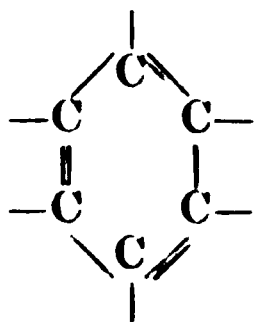


kann die Kette beliebige Länge annehmen. Ein Kohlenstoffatom vermag sich aber auch mit drei (tertiäre Bindung) und selbst mit vier (quaternäre Bindung) anderen Kohlenstoffatomen zu verbinden:



Auch in diesen Fällen ist nicht abzusehen, warum sich nicht beliebig viel Kohlenstoffatome mit den schon vorhandenen vereinigen sollten. Anders verhält es sich bei den Verbindungen mit geschlossener Kette, d. h. solchen, bei denen das letzte Kohlenstoffatom wieder mit dem ersten Atom in Verbindung tritt, und wo also die Atome ringförmig zusammenhängen. In den sogenannten aromatischen Verbindungen wird eine solche Lagerung angenommen. Die zahllosen Körper dieser Klasse enthalten 6 und

durch abwechselnde einfache und zweifache Bindung zusammenhängende Kohlenstoff-
e, den Kern, in und um den sich die anderen Elemente und Gruppen von Ele-
m lagern.

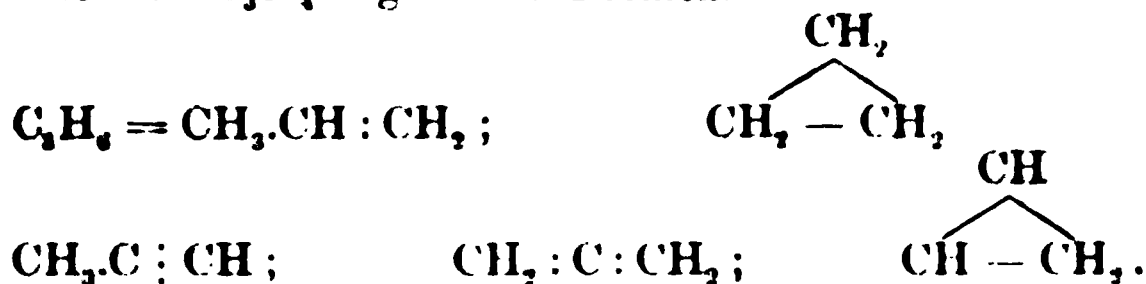


Jedes der 6 Kohlenstoffatome hat noch eine Affinität übrig, welche durch Wasser-
u. a. w. gesättigt oder zur Bindung von einem Kohlenstoffatom benutzt werden

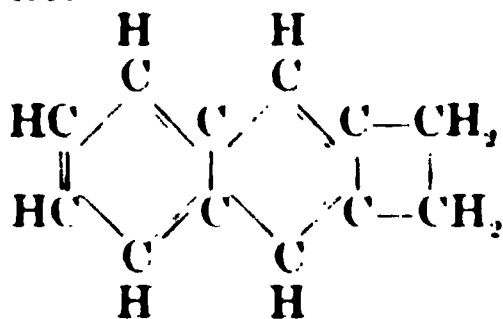
Der Kern selbst (die sechs Kohlenstoffatome), zeigt eine bemerkenswerthe Be-
igkeit: er kann nur unter Anwendung starker Kräfte gesprengt werden. Ein Ein-
n von Kohlenstoffatomen in denselben gelingt nicht. Nur durch Anlagern von
stoffatomen („Bildung von Seitenketten“) geschieht hier die Bildung von kohlenstoff-
ren Derivaten. (Das Weitere über die Verbindungen mit geschlossener Kette siehe
n aromatischen Verbindungen).

Es jetzt liegt keine Thatsache vor, welche nöthigte, die Existenz einer ringförmigen
mit mehr als sechs Kohlenstoffatomen anzunehmen. Untersuchen wir die
lichkeit einer Kette mit einer geringeren Atomzahl.

Eine ringförmige Bindung von drei Atomen Kohlenstoff scheint nicht
ich zu sein (V. MEYER, A. 180, 192). Aus der Annahme einer solchen würden
ahlreiche Isomeriefälle ableiten, welche einstweilen durch keine Thatsache gestützt
n. Ein Kohlenwasserstoff C_3H_6 (Propylen) müsste danach in 2 isomeren Formen
en, ein Kohlenwasserstoff C_3H_4 sogar in 3 Formen.



Man gibt es aber nur einen Kohlenwasserstoff C_3H_6 und nur zwei Kohlenwasser-
 C_3H_4 , für welche sich die rationellen Formeln ($CH_2 \cdot C : CH$ und $CH_2 : C : CH_2$)
rschiedene Weise ableiten lassen. Dagegen scheint es möglich, dass vier Kohlen-
atome ringförmig zusammentreten. Das Acenaphten $C_{12}H_{10}$ z. B. ist offen-
folgender Weise constituit:

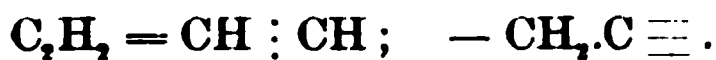
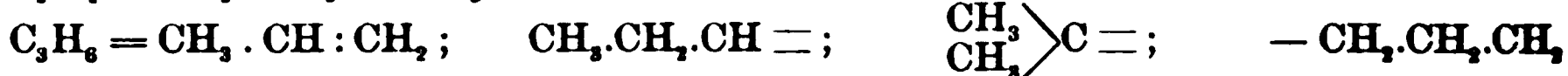


eine ringförmige Bindung von fünf Atomen Kohlenstoff spricht bis jetzt keine
arbe.

Lückenhafte Verbindungen. Die Existenz wasserstoffärmerer Verbindungen als
sättigten ließe sich auch durch die Annahme freier, ungebundener Affinitäten er-
z. In der Mineralchemie sind dergleichen Körper bekannt (NO , NO_2 u. a.) und
en Kohlenstoffverbindungen ist das Kohlenoxyd CO das unzweifelhafte Beispiel
mit freien Affinitäten begabten Körpers. Dies ergibt sich aus dem Umstande,
das Kohlenoxyd leicht direkte Verbindungen eingeht (mit Sauerstoff, Schwefel, Chlor,
m. Dieser Körper ist aber auch die einzige Kohlenstoffverbindung, an der sich
Affinitäten sicher nachweisen lassen. Ob es sonst noch solche Körper giebt, ist zum
sten zweifelhaft. Die Isomerie einiger ungesättigter Säuren (z. B. der Säuren
, O_2) hat FITTIG durch die Annahme freier Affinitäten (Lücken) in denselben zu
en versucht. Eine überwältigende Mehrheit von Thatsachen spricht gegen die
anz freier Affinitäten. Ist uns auch ein Körper CO bekannt, so giebt es doch weder
Körper CH_2 noch CCl_2 . Namentlich nach dem Methylen CH_2 ist eifrig gesucht
n; stets erhielt man aber statt seiner polymere Modifikationen desselben, z. B. bei
Elimination des Jodes aus Methylenjodid CH_2J_2 .



Nicht einmal die Körper CH_2O und CH_2S sind im freien Zustande bekannt. Um Zuhülfenahme freier Affinitäten lässt sich die Möglichkeit zweier isomerer Kohlenwasserstoffe C_2H_4 , von vier Kohlenwasserstoffen C_3H_6 , zweier Kohlenwasserstoffe C_4H_8 u. s. w. ableiten.

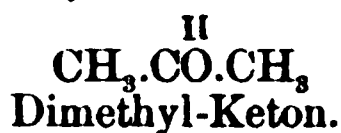
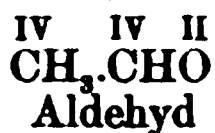


Wir kennen aber nur je einen Kohlenwasserstoff C_2H_4 , C_3H_6 , C_4H_8 .

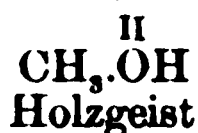
Giebt man die Möglichkeit von freien Affinitäten im Allgemeinen auf, so vermindert man dadurch in ganz außerordentlicher Weise die Zahl der existenzfähigen Kohlenstoffverbindungen. Eine solche Erkenntniss ist zu werthvoll, um sie leichten Kaufes zu verlass.

Kohlenstoff und mehrwerthige Elemente. In den bisherigen Auseinandersetzungen ist zunächst wesentlich nur die Bindung der Kohlenstoffatome unter einander besprochen worden. Die freien Affinitäten dachten wir uns durch Wasserstoff gebunden oder durch gleichwerthige (äquivalente) Vertretung von Wasserstoff durch andere Elemente. Treten einwerthige Elemente, wie Chlor, Brom u. s. w. an die Stelle von Wasserstoff, bietet die Construction und das Verständniss der rationellen Formeln keine Schwierigkeiten dar. Etwas anders gestalten sich die Verhältnisse, wenn man es mit mehrwerthigen Elementen zu thun hat. Als Regel hat man sich hier zu merken, dass die Kohlenstoffatome mit mehrwerthigen Elementen sich eben so verbinden, wie die Kohlenstoffatome unter sich, d. h. ein mehrwerthiges Element lagert sich an Kohlenstoff nicht nur in seiner vollen Werthigkeit, sondern auch mit einer geringeren Anzahl von Werthigkeiten.

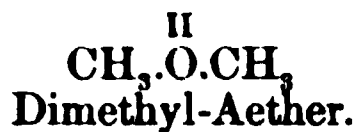
Ein zweiwerthiges Element (Sauerstoff, Schwefel, Zink...) bindet nicht bloß zwei Affinitäten des Kohlenstoffes, wie z. B. in den Aldehyden und Ketonen:



Der Sauerstoff u. s. w. vermag auch bloß mit einer Affinität am Kohlenstoff zu hängen, wie in den Alkoholen, Säuren....

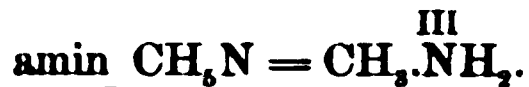


Endlich ist noch der Fall möglich, dass der Sauerstoff mit zwei verschiedenen Kohlenstoffatomen verknüpft ist, z. B. in den Aethern:

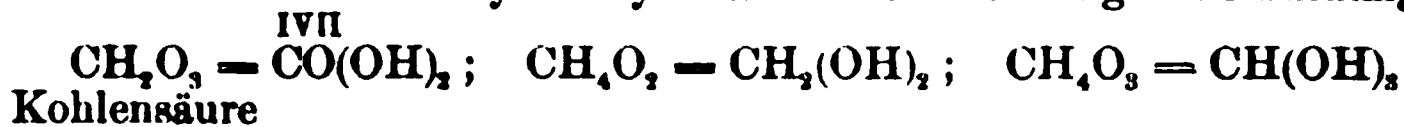


Auf diese Weise erklärt sich die Existenz von Körpern wie CH_4O , $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$, $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$, $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}$, die weit außerhalb der Grenze $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ zu liegen scheinen. Wasserstoffreiche Kohlenwasserstoffe als CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 ... sind nicht möglich, und eine direkte Anlagerung von Sauerstoff an dieselben ist auch nicht möglich, der Körper CH_4O erschien

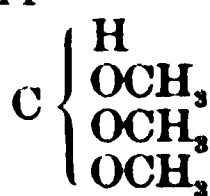
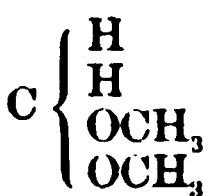
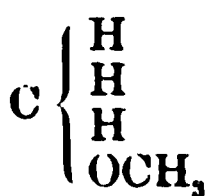
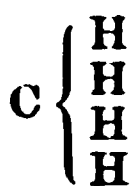
sonst als ein Derivat von sechswerthigem Kohlenstoff. Indem aber das Sauerstoffatom im Methan CH_4 ein Wasserstoffatom verdrängt und sich an dessen Stelle setzt, entsteht der Rest CH_3O — mit einer freien Affinität am Sauerstoff, welche natürlich durch Wasserstoff, Kohlenstoff u. s. w. gesättigt werden kann. Ist das an den Kohlenstoff gebundene Atom von noch größerer Werthigkeit, so können Verbindungen resultiren, die selbst mehr als 4 Atome Wasserstoff auf 1 Atom Kohlenstoff enthalten, z. B. Methylamin



Dem Wasserrest HO (Hydroxyl) begegnet man häufig in organischen Verbindungen. Es ist sehr bemerkenswerth, dass, einige wenige Fälle ausgenommen, ein Kohlenstoffatom nur ein Hydroxyl zu binden vermag. Verbindungen wie



sind daher nicht möglich. Wohl aber existiren Derivate dieser Hydrate, gebildet durch Ersatz von Wasserstoff im Hydroxyl durch Kohlenstoffgruppen:

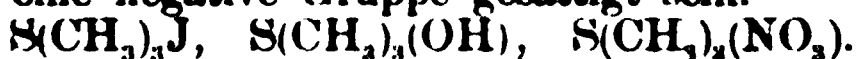


können also bis zu vier Atomen Sauerstoff an ein Atom Kohlenstoff geknüpft werden. Die Bindung dabei ist nur, dass auch die anderen freien Affinitäten des Sauerstoffes ebenfalls an Kohlenstoff gebunden werden.

Was für den Sauerstoff gilt, hat auch für den Schwefel Geltung, doch sind hier Verbindungen mit zwei Sulfhydrylresten (HS) an einem Kohlenstoffatom existenzunfähig, wenngleich wenig beständig. Die Thiokohlensäure

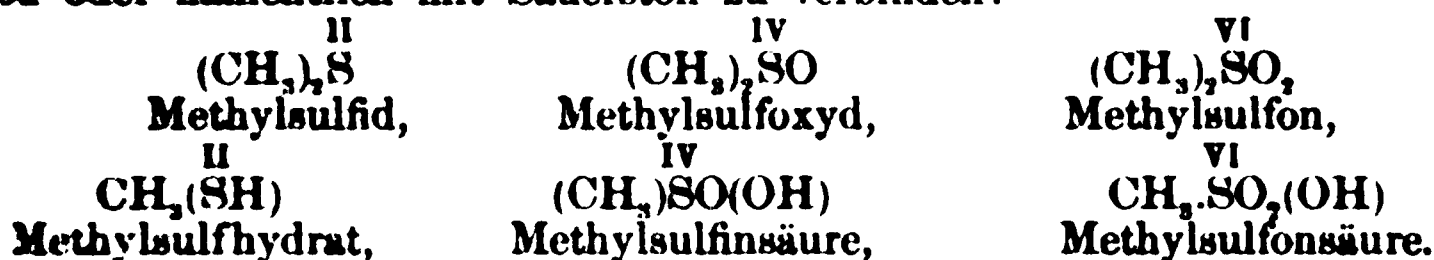


lässt sich in freiem Zustande dargestellt werden. Der Schwefel tritt in den Kohlenstoffverbindungen auch vier- und sechswerthig auf. Im ersteren Falle vermag er bis zu vier Atomen Kohlenstoff aufzunehmen, seine vierte Affinität muss aber dann durch ein fremdes Element oder eine negative Gruppe gesättigt sein.



Es ist nicht möglich, mehr als drei Atome Kohlenstoff mit einem Schwefelatom zu verknüpfen.

Ist der Schwefel in einer organischen Verbindung zweiwerthig, so vermag die betreffende Verbindung meist Additionsprodukte zu liefern, d. h. sich direkt mit Chlor, Brom, Jod oder namentlich mit Sauerstoff zu verbinden:

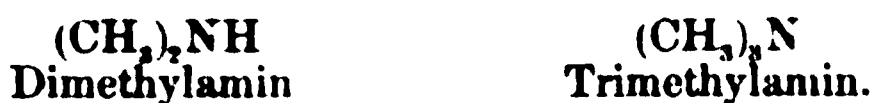


Verbindungen wie $(\text{CH}_3)_2\text{SCl}_2$, $(\text{CH}_3)_2\text{SBr}_2$ können existiren, nicht aber $(\text{CH}_3)_2\text{SCl}_4$, es wohl eine Verbindung SCl_4 giebt, nicht aber SCl_6 . Dagegen sind die sauerstoffhaltigen Verbindungen mit sechswerthigem Schwefel: $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_2$, $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_2 \cdot (\text{OH})$ recht beständig, wie ja auch SO_2 und SO_3 beständiger sind als die Verbindung von Schwefel mit Chlor.

Ein dreiwerthiges Element, wie der Stickstoff, kann sich mit einer, zwei oder drei Affinitäten an Kohlenstoff anlagern:



Das Stickstoffatom bindet 2—3 Atome Kohlenstoff:



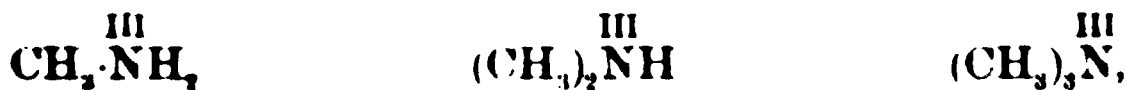
Der Stickstoff tritt aber auch fünfwerthig auf, und dann vermag er bis zu vier Atomen Kohlenstoff zu binden:



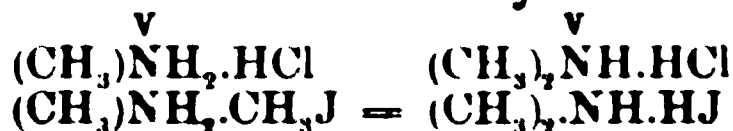
Der Isocyanitril ist der fünfwerthige Stickstoff mit 4 Affinitäten an Kohlenstoff gebunden:



Die Fünfwerthigkeit des Stickstoffes äußert sich ferner in der Fähigkeit der Alkalibasen:



Die Verbindungen mit Säuren und mit Alkoholjodüren u. s. w. einzugehen:



Da der Stickstoff vermittelt einer Affinität an Kohlenstoff, so können seine anderen Affinitäten, außer durch Kohlenstoff und Wasserstoff, auch durch Sauerstoff gebunden werden. Es resultiren dann Nitroso- (mit dreiwerthigem) und Nitroverbindungen (mit fünfwerthigem) Stickstoff:



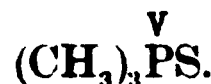
Der Phosphor verhält sich dem Kohlenstoff gegenüber im Allgemeinen wie der Stickstoff. Er vermag höchstens 4 Atome Kohlenstoff zu binden:



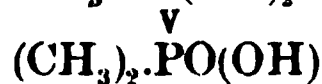
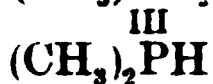
Während aber die Stickstoffverbindung CH_3NH_2 eine starke Base ist und sich leicht mit Säuren verbindet, ist die Phosphorverbindung CH_3PH_2 kaum als Base zu betrachten. Es findet eben zwischen diesen beiden Körpern derselbe Unterschied statt,

wie zwischen NH_3 und PH_3 . Dafür nehmen die phosphorhaltigen organischen Verbindungen ungleich leichter negative Elemente (Chlor, Schwefel, Sauerstoff) auf, als die entsprechenden stickstoffhaltigen.

Trimethylphosphin $(\text{CH}_3)_3\text{P}$ verbindet sich zwar mit einigen Säuren, wie HJ , aber dieser Körper nimmt auch direkt Sauerstoff, Schwefel u. s. w. auf:



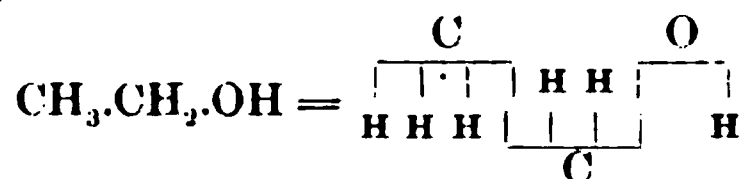
Analoge Stickstoffverbindungen existiren nicht. Säuren wie die folgenden:



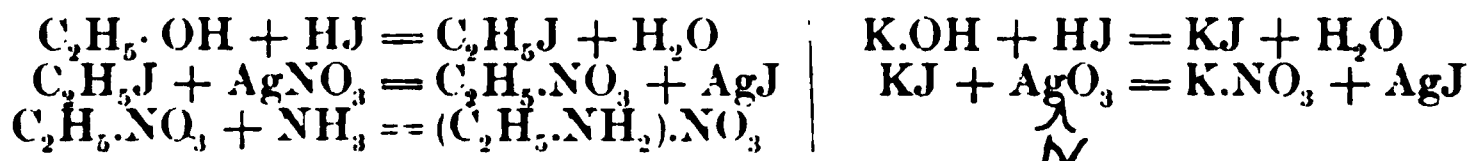
sind ebenfalls nur für den Phosphor möglich.

Radikale.

Bei den verschiedenen Umsetzungen, deren die Kohlenstoffverbindungen fähig sind, gewahrt man, wie ganze Gruppen von unter einander verbundenen Elementen intact bleiben und aus einer Verbindung in eine andere übergehen. Dergleichen zusammenhängende Gruppen (oder Reste) werden Radikale genannt. Diese Radikale erinnern an ähnliche Atomgruppen in der Mineralchemie, zuweilen aber auch geradezu an Metalle. Der Weingeist $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ enthält den Sauerstoff als Wasserrest (Hydroxyl) OH , und daraus folgt dann die rationelle Formel:



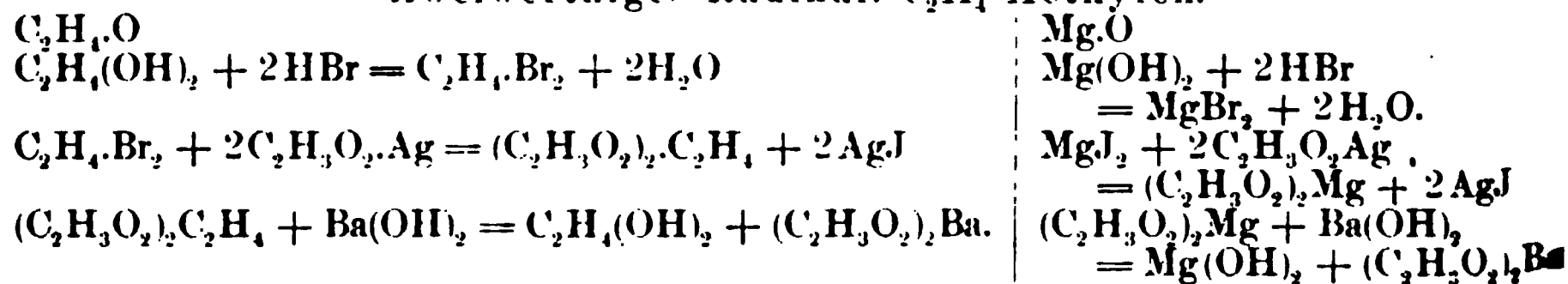
Im Weingeist bildet nun die Gruppe $\text{C}_2\text{H}_5 = \text{CH}_3.\text{CH}_2$ — ein solches „Radikal“, das sich in die verschiedenartigsten Combinationen bringen lässt. Es enthält eine freie Affinität, vermöge deren es mit anderen Körpern in Wechselwirkung tritt. Der Weingeist verbindet sich leicht mit HJ zu Jodäthyl $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$; Letzteres setzt sich leicht mit Silbernitrat zu Aethylnitrat und Jodsilber um. Das Aethylnitrat verbindet sich mit Ammoniak zu Aethylamminnitrat. Diese Reactionen erinnern ganz an analoge Umsetzungen der Mineralchemie.



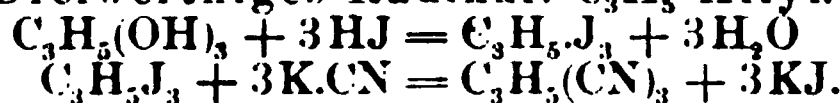
In den angeführten Fällen bleibt die Gruppe C_2H_5 (Aethyl) stets verbunden und wandert aus einer Verbindung in die andere, ganz wie das Kalium bei den analogen Reactionen.

Wir unterscheiden einwerthige Radikale (wie das Aethyl), die nur ein Atom Wasserstoff zu ersetzen vermögen oder sich nur mit einem Atom Wasserstoff, Chlor etc. verbinden, und mehrwerthige Radikale, die mehreren Atomen Wasserstoff gleichwerthig sind.

Zweiwerthiges Radikal: C_2H_4 Aethylen.



Dreiwerthiges Radikal: C_3H_5 Allyl.



Aus dem Gesetz der paaren Atomzahl folgt, dass in einem Radikal von ungerader Werthigkeit stets eine ungerade Anzahl von Wasserstoffatomen enthalten sein muss, in einem geradwerthigen Radikal eine gerade Anzahl von Wasserstoffatomen.

Die Radikale können außer Kohlenstoff noch ein oder mehrere Elemente enthalten. Je weniger verschiedenartige Elemente zusammen verbunden sind, um so widerstandsfähiger ist das Radikal. Methyl CH_3 , Aethyl C_2H_5 , Propyl C_3H_7 und besonders Phenyl C_6H_5 sind sehr fest zusammenhängende Gruppen. Es gelingt nur schwer, in denselben die Bindung der Kohlenstoffatome aufzuheben. Auch CO ist sehr beständig. Ab schon im Acetyl $\text{C}_2\text{H}_3\text{O} = \text{CH}_3.\text{CO}$ trennen sich bei vielen Reactionen die Kohlenstoff

von einander. (Essigsäure $C_2H_4O_2 = (CH_3.CO).OH$ wird durch den elektrischen Strom und beim Glühen mit Kalk in $CO_2 + CH_4$ gespalten). Noch leichter erfolgt das Zerfallen von gechlortem Acetyl. Trichloressigsäure $C_2HCl_3O_2 = (CCl_3.CO).OH$ zerlegt sich schon beim Kochen mit Natronlauge [$CCl_3.CO.OH = CO_2 + CHCl_3$].

Die bloß aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehenden Radikale heißen Alkoholradikale, Alkyle. Sie haben einen mehr positiven (basischen) Charakter und erinnern in ihrem Verhalten eher an Metalle, deren Oxyde schwache Basen sind. Radikale aus Kohlenstoff und Sauerstoff oder aus Kohlenstoff, Sauerstoff und Wasserstoff bestehend, heißen Säureradikale. Sie besitzen einen negativen (sauren) Charakter.

Uebersicht einiger Alkoholradikale.

| Einwerthige. | | Zweiwerthige. | Dreiwerthige. |
|----------------------|--|-------------------|----------------|
| CH_3 Methyl | C_6H_5 Phenyl | CH_2 Methylen | C_3H_5 Allyl |
| C_2H_5 Aethyl | $C_7H_7 = \begin{cases} C_6H_5.CH_2 & \text{Benzyl} \\ C_6H_4.CH_2 & \text{Tolyl} \end{cases}$ | C_2H_4 Aethylen | |
| C_3H_7 Propyl | | C_3H_6 Propylen | |
| C_4H_9 Butyl | $C_{10}H_7$ Naphtyl | | |
| C_5H_{11} Amyl | | | |
| C_6H_{13} Hexyl | | | |
| | | | |
| $C_{18}H_{37}$ Cetyl | | | |

Uebersicht einiger Säureradikale.

| Einwerthige. | Zweiwerthige. |
|---------------------------------|-------------------------------------|
| $CHO = H.CO$ Formyl | $CO =$ Carbonyl |
| $C_2H_3O = CH_3.CO$ Acetyl | $C_2O_2 = CO.CO$ Oxalyl |
| $C_3H_5O = C_2H_5.CO$ Propionyl | $C_2H_2O = CH_2.CO$ Glykolyl |
| $C_4H_7O = C_3H_7.CO$ Butyryl | $C_3H_4O = C_2H_5.CO$ Laktlyl |
| $C_5H_9O = C_4H_9.CO$ Valeryl | $C_3H_2O_2 = CO.CH_2.CO$ Malonyl |
| — | $C_4H_4O_2 = CO.C_2H_4.CO$ Succinyl |
| $C_7H_5O = C_6H_5.CO$ Benzoyl. | $C_8H_6O_2 = CO.C_6H_4.CO$ Phtalyl. |

In allen Säureradikalen ist der Sauerstoff stets mit beiden Affinitäten an ein Kohlenstoffatom gebunden.

Von besonderem Interesse in der organischen Chemie sind noch folgende Radikale:

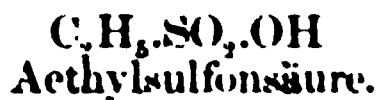
1. Cyan CN . Dieser einwerthige Rest vermag sich mittelst des Kohlenstoffatoms $N \equiv C -$ oder mittelst des Stickstoffes $-N \equiv C$ an andere Kohlenstoffatome anzulagern. Im ersten Falle hält das Cyan dreiwerthigen, im zweiten Falle fünfwerthigen Stickstoff.

2 Nitro $NO_2 = O:N:O$. In dieser einwerthigen Gruppe sind von den fünf Affinitäten des Stickstoffes vier durch die 2 Sauerstoffatome gesättigt. Die (aus der Mineralchemie bekannte) Nitrogruppe NO_2 ist von saurem Charakter.

3 Nitroso, Nitrosyl NO . Gebildet aus dreiwerthigem Stickstoff und zweiwerthigem Sauerstoff. Der Rest NO ist also einwerthig und lagert sich an den Kohlenstoff mittelst der freien Affinität des Stickstoffes an.

4 Amid NH_2 . Einbasischer Rest, von stark basischem Charakter.

5 Sulfuryl, Sulfon $= SO_2$. Stark saurer, zweiwerthiger Rest, sechswerthigen Schwefel enthaltend. Ist die SO_2 -Gruppe mit ihren beiden Affinitäten an Kohlenstoff gebunden, so heißt das Derivat Sulfon. Ist nur eine Affinität an Kohlenstoff, die andere an den Wasserstoff HO (Hydroxyl) gebunden, so hat man es mit einer Sulfonsäure zu thun.



IV

6 Sulfon $= SO$. Zweiwerthiger Rest mit vierwerthigem Schwefel. Hängt die Gruppe mit beiden Affinitäten an Kohlenstoff, so bezeichnet man das Derivat als Sulfoxyd. Consequenter wäre es, solche Derivate als Sulfine zu benennen. Allein dieser Name ist schon für jene Derivate üblich, in denen vierwerthiger Schwefel mit drei Alkoholradikalen verknüpft ist).

Derivate des Restes $SO.OH$ heißen Sulfinsäuren.



Der Annahme von Radikalen liegen rein praktische Rücksichten zu Grunde. Um nicht jede rationelle Formel bis in die letzten Einzelatome auflösen zu müssen, bedient man sich der Radikale. Es gelingt auf diese Weise die Schreibweise der Formeln sehr

erheblich abzukürzen und zu erleichtern. Die Radikale sind fingirte Reste. Ob dies frei existiren können (wie C_2H_4 , CO) oder nicht (wie CH_3 , C_2H_5 ...), ist vollkommen gleichgültig. In diesem Sinne ist das Radical ein sehr dehnbarer Begriff. Im Holzgeist CH_3O nimmt man gewöhnlich das Radical Methyl CH_3 an und betrachtet den Holzgeist als eine Verbindung von Methyl mit dem einwerthigen Hydroxyl, also $-CH_3$. Denkt man sich nun vom Holzgeist ein Wasserstoffatom losgelöst, so bleibt ein CH_2O , der ebenfalls einwerthig ist, aber sich jetzt nicht vermöge einer freien Affinität am Kohlenstoff, sondern vermittelt einer freien Affinität am Sauerstoff mit anderen Elementen verbinden kann. Wir hätten auf diese Weise ein neues Radical, das als Methoxyl bezeichnet wird.



Substitution.

Geht man von den Kohlenwasserstoffen als den Stammsubstanzen aller organischen Verbindungen aus, so lassen sich alle anderen Kohlenstoffverbindungen ableiten durch Vertretung des Wasserstoffes in den Kohlenwasserstoffen durch andere Elemente (oder Gruppen von Elementen). Sind diese Elemente oder Gruppen einwerthig, wie Wasserstoff — also Cl, Br, J, Fl, CN, NO_2 (Nitro), Amido (NH_2) — so zeigen die Derivate in ihrem Verhalten oft sehr viel Uebereinstimmung mit der Stammsubstanz und werden dann Substitutionsprodukte genannt. Ein Gleiches erfolgt, wenn der Sauerstoff durch die analogen Elemente (Schwefel, Selen, Tellur), der Stickstoff durch Phosphor, Arsen und Antimon vertreten wird. Der Begriff der Substitution (Metaleptese) schließt jenen der Analogie in den Eigenschaften (chemischen wie physikalischen) in sich. In der Essigsäure z. B. können bis zu drei Atomen Wasserstoff durch Chlor, Brom, Jod vertreten werden, und die entstandenen Produkte sind eben solche kräftige, einbasische Säuren, wie die Essigsäure selber.



Die Analogie in den Eigenschaften der substituirten Essigsäuren mit denen der unversetzten Säure erstreckt sich nicht bloß auf eine übereinstimmende Zusammensetzung, sondern zeigt sich auch in mehreren physikalischen Eigenschaften. So sind die Salze der Monochloressigsäure isomorph mit den entsprechenden Salzen der Essigsäure.

Noch auffallender zeigt sich die Uebereinstimmung zwischen Stammsubstanz und Substitutionsprodukten in der aromatischen Reihe. Dort zeigen nicht nur die Chlor-, Brom-, Jod- und Fluorderivate viel Analoges, sondern auch die Amido- und namentlich die sehr zahlreichen Nitroderivate.



Die Nitrobenzoësäure ist eine kräftige einbasische Säure wie die Chlorbenzoësäure. Letztere ist überhaupt sehr widerstandsfähig. Sie scheidet weder beim Kochen mit Kalilauge, noch mit Silberoxyd, Chlormetall ab, während Chloressigsäure, bei gleicher Behandlung, leicht zersetzt wird. — Auch die Amidobenzoësäure verbindet sich mit Basen, freilich aber auch mit Säuren.

Das Chlor ist ein stark negatives Element, und es kann daher überraschen, dass der Eintritt desselben an die Stelle von indifferentem Wasserstoff das gechlorte Derivat viele Eigenschaften der Stammsubstanz bewahren soll. In den Substitutionsprodukten sind die charakteristischen Eigenschaften des substituierenden Elementes verdeckt: alle gechlorten Essigsäuren bilden mit Silberoxyd ein in viel Wasser lösliches Salz, trotz dass Chlorsilber in Wasser völlig unlöslich ist. Der Widerspruch verschwindet, wenn man bedenkt, dass die Essigsäure selbst eine starke Säure ist. Tritt nun Chlor an die Stelle von Wasserstoff, so wird dadurch der negative Charakter der Essigsäure natürlich aufgehoben, sondern nur verstärkt.

Dass sich die Gegenwart des Chlors in den Substitutionsprodukten doch geltend macht, trotzdem es durch gewöhnliche Reagenzien (Silberlösung) nicht nachgewiesen werden kann, zeigt sich sehr auffallend an den Chlorderivaten der Basen.

Im Anilin können bis zu 5 Atomen Wasserstoff durch Chlor etc. vertreten werden.



Anilin ist ein Körper von ausgesprochen basischer (positiver) Natur. Das Monochloranilin ist ebenfalls ein basischer Körper, fast so positiv wie Anilin. Das Dichloranilin verbindet sich leicht mit Säuren, aber die Salze geben schon an Wasser ihre Säure ab. Das Trichloranilin endlich ist bereits ein völlig neutraler, mit Säuren nicht ver-
bindbarer Körper: durch den Eintritt von drei Atomen negativen Chlors sind die basischen Eigenschaften des Anilins völlig aufgehoben.

Die Nitrogruppe NO_2 ist noch negativer als das Chlor. Während die Chlorderivate Methans CH_4 (z. B. CH_3Cl , CH_2Cl_2 , CHCl_3) oder Aethans C_2H_6 etc. völlig indifferent sind, verhalten sich die Nitroderivate dieser Kohlenwasserstoffe wie Säuren:

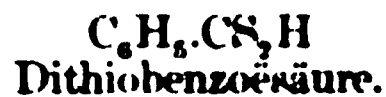
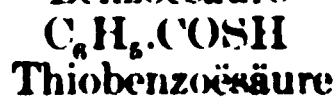
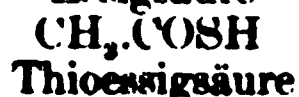
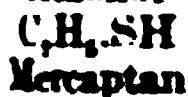


Nitro- und Dinitroäthan kann der neben der Nitrogruppe befindliche Wasserstoff — unter denselben Umständen wie in Säuren — durch Metalle vertreten werden.

Dass daher Mononitro- und Dinitrobenzoesäure ebenso starke Säuren sind wie Benzoesäure, kann nicht befremden. Es ist aber auch nicht zu verwundern, dass das Dinitroanilin $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2\text{NH}_2$ bereits keine basischen Eigenschaften mehr besitzt, während Chloranilin sich noch mit Säuren verbindet.

Die Amidogruppe NH_2 ist basischer Natur. Ersetzen wir im indifferenten Methan H_4 ein Wasserstoffatom durch Amid, so entsteht das stark kaustische Methylamin H_3NH_2 . Wenn auch Amidoessigsäure $\text{CH}_2(\text{NH}_2)\text{CO}_2\text{H}$, Amidobenzoësäure etc. sich leicht mit Basen verbinden, so geht ihnen aber bereits die saure Reaction der Stammsubstanz ab (die Amidosäuren schmecken süß), und sie verbinden sich auch — wie die Säuren — mit Säuren.

Ersetzen wir in den organischen Verbindungen den Sauerstoff durch die gleichwerthigen Elemente Schwefel, Selen, Tellur, so erhalten wir Derivate, die von der Stammsubstanz um ebenso viel von einander differiren wie Schwefelwasserstoff etc. von Wasser.



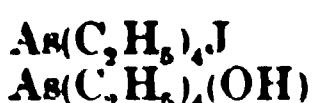
Der Schwefelwasserstoff spielt die Rolle einer schwachen Säure, und dem entsprechend verbindet sich das Mercaptan viel leichter mit Metalloxyden (besonders HgO , CuO , PbO ...) als der Alkohol. — Der Schwefel hat zu den schweren Metallen eine besondere starke Affinität, und dies ist der Grund, warum die Salze der Thioessigsäure mit diesen Metalloxyden nicht sehr beständig sind und leicht Schwefelmetall abscheiden.

Ersetzen wir in den organischen Verbindungen den Stickstoff durch Phosphor, Arsen oder Antimon, so unterscheiden sich wiederum die Derivate um ebenso viel von einander wie Phosphor etc. von Stickstoff.



Das Triäthylamin ist eine starke Base. Triäthylphosphin verbindet sich — sowohl schwer — mit Säuren. Dafür ist dieser Körper geneigt, direkt negative Elemente (Sauerstoff, Schwefel...) aufzunehmen. Triäthylarsin und Triäthylstibin verbinden sich überhaupt nicht mit Säuren. Die Affinität zu negativen Elementen ist bei ihnen aber dermaßen gesteigert, dass sich das Triäthylstibin z. B. freiwillig an der Luft entzündet.

Der verschiedene Charakter der substituierenden Elemente macht sich in den Eigenschaften der vier analog zusammengesetzten Körper geltend. In den folgenden Derivaten sind aber die charakteristischen Eigenschaften der vier Elemente völlig verwischt.

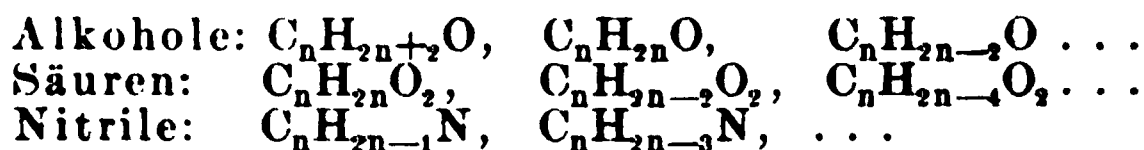


Vergleichen wir die Eigenschaften der entsprechenden Jodüre (Bromüre, Chlorüre) oder Hydroxide, stets finden wir eine so vollkommene Uebereinstimmung, sowohl in den physikalischen Eigenschaften (Krystallform, Löslichkeit, Farbe etc.) wie in den chemischen, dass es durch bloße qualitative Reaction fast kaum möglich ist, zu bestimmen, welcher der vier Körper jedesmal vorliegt. Diesmal ist es die Anhäufung der Kohlenstoffatome (C_2H_5), welche bewirkt, dass die unterscheidenden Eigenschaften der Elemente ganz verdeckt werden durch (basischen) Eigenschaften des Radikals Aethyl (C_2H_5).

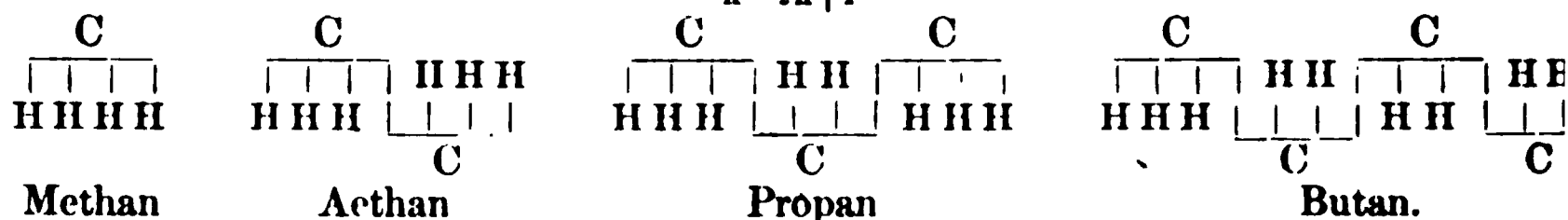
Die angeführten Beispiele werden genügen, um zu zeigen, in wie weit es möglich ist, die Eigenschaften der Derivate vorauszusetzen.

Homologie.

Unter homologen Verbindungen versteht man solche, welche durch Vertauschen des Wasserstoffes durch Methyl (CH_3) sich von einander ableiten lassen und in ihrem Verhalten eine grosse Uebereinstimmung zeigen. Da CH_3 an die Stelle von H tritt, so scheiden sich die empirischen Formeln homologer Verbindungen um $n(\text{CH}_2) = n(\text{CH}_2)$ (SCHIEL, A. 43, 107; 110, 141; — GERHARDT, *Traité de chimie organ.* 1, 123). In dem Sumpfgas CH_4 ein Atom Wasserstoff durch Methyl vertreten, so entsteht Aethan $\text{CH}_3(\text{CH}_3) = \text{C}_2\text{H}_6$. Aus diesem geht das Propan $\text{C}_2\text{H}_5(\text{CH}_3)$ hervor. Wir erhalten auf diese Weise die ganze homologe Reihe der schon früher erwähnten Grenzkohlenwasserstoffe $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$. Diese Formel deutet schon an, dass jedes folgende Glied sich von dem vorhergehenden um CH_2 unterscheidet. Dasselbe bemerken wir bei den ungesättigten Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n} , $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$, etc. Aus dem Aethylen $=\text{CH}_2:\text{CH}_2$ entsteht das Propylen $\text{C}_3\text{H}_6 = \text{CH}_2:\text{CH}(\text{CH}_3)$; aus dem Acetylen $=\text{CH}:\text{CH}$ das Allylen $\text{C}_3\text{H}_4 = \text{CH}:\text{C}(\text{CH}_3)$ etc. Aber auch alle übrigen Kohlenverbindungen, die sauerstoffhaltigen, stickstoffhaltigen etc., lassen sich in homologe Reihen ordnen:



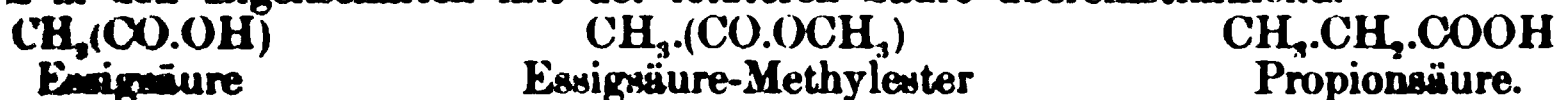
Dass bei dem systematischen Aufbau der Kohlenstoffverbindungen immer ein Methylrest an die Stelle von Kohlenstoff tritt, folgt aus der Vierwerthigkeit des Kohlenstoffs. Nimmt man die graphische Darstellung zu Hülfe, so ergibt sich dies sehr augensichtlich, z. B. für die Kohlenwasserstoffe $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$:



Vom Propan C_3H_8 angefangen, sieht man, wie für jedes weitere Kohlenstoffatom sich in der Mitte die Differenz CH_2 anhäuft, während an beiden Endpunkten stets ein Methylrest vorhanden ist. Höchst charakteristisch für homologe Verbindungen ist, dass sie in allen ihren Eigenschaften — chemischen sowohl wie physikalischen — auffallende Uebereinstimmung zeigen. Hat man das Verhalten eines Gliedes einer homologen Reihe ermittelt, so kennt man damit im grossen Ganzen das Verhalten aller homologen. Durch diesen äusserst wichtigen Umstand wird das Studium der organischen Verbindungen sehr wesentlich vereinfacht und erleichtert. Etwas Analoges bietet in der Mineralchemie die Klassifikation der Elemente nach dem „natürlichen“ System. So bilden Lithium, Natrium, Kalium etc., — Magnesium, Calcium, Strontium, Barium etc. jedes eine Gruppe von Elementen, die man homolog nennen könnte. In der That bilden alle Elemente einer Gruppe Verbindungen mit anderen Elementen gleicher Zusammensetzung, und diese Verbindungen (z. B. LiOH , NaOH , KOH , NaHS , KHS etc.) zeigen wieder viele Aehnlichkeiten. Zugleich nimmt vom ersten bis zum letzten Gliede das Atomgewicht immer zu. Dabei bleibt aber nicht ausgeschlossen, dass ein jedes Element sich von den übrigen derselben Gruppe durch charakteristische Eigenschaften unterscheidet. Auch bei den homologen organischen Verbindungen finden wir einzelne Unterschiede, dieselben sind aber nicht so zahlreich wie die Aehnlichkeiten, und in den meisten Fällen lassen sich die Unterschiede a priori bestimmen. Wie bei den analogen Elementen einer Gruppe das Atomgewicht steigt, bemerkt man auch bei den homologen organischen Verbindungen, dass das Molekulargewicht steigt, und zwar hier ganz stetig um $n\text{CH}_2 = n \times 14$. Bei den Elementen einer Gruppe nimmt mit wachsendem Atomgewicht die chemische Energie meistens ab, das Atom wird eben träger, die Verbindungen weniger beständig. Dasselbe findet in den homologen Reihen statt: Ameisensäure CH_2O_2 und Essigsäure sind ätzend saure Flüssigkeiten, während die hochmolekulare Stearinsäure $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2$ (man denke nur an die aus fast reiner Stearinsäure bestehenden Stearinlichte) äusserlich sehr von diesen Säuren abweicht. Nichts destoweniger ist Stearinsäure eine unzweifelhaft einbasische Säure, und von ihr leiten sich fast alle die Derivate ab, die von der analogen Essigsäure bekannt sind.

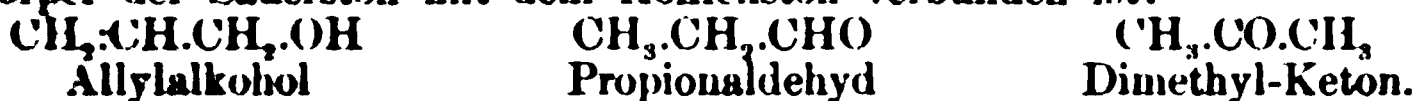
Bei den Kohlenwasserstoffen sind die durch eine allgemeine Formel $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$, C_nH_{2n} , $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$... ausdrückbaren Glieder einer Reihe homolog und in ihren Eigenschaften analog. In jenen Kohlenstoffverbindungen, in welchen ausser Wasserstoff noch andere Elemente vorhanden sind, tritt aber nur dann Homologie ein, wenn diese anderen Elemente auf dieselbe Art mit dem Kohlenstoff verbunden

essigsäure $C_2H_4O_2$ und Essigsäure-Methylester $C_3H_6O_2$, unterscheiden sich beide von Propionsäure $C_3H_6O_2$ um $1CH_2$, beide gehen aus dieser Säure durch Eintritt von CH_3 an Stelle von H hervor, und doch ist nur die Propionsäure mit der Essigsäure homolog in den Eigenschaften mit der letzteren Säure übereinstimmend.

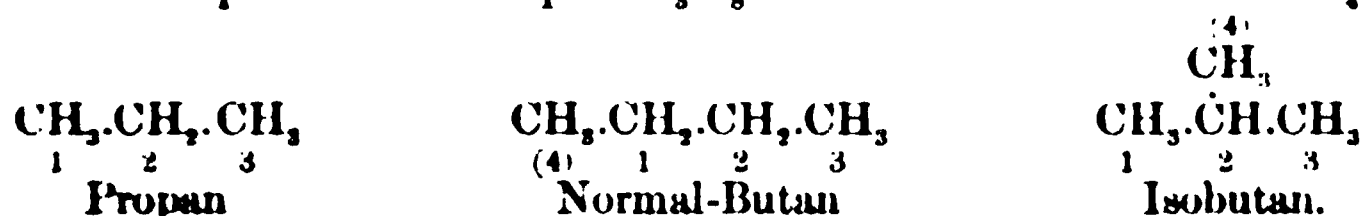


In der Propionsäure, sowie in der Essigsäure, sind beide Atome Sauerstoff an ein dasselbe Kohlenstoffatom gebunden, und die freie Affinität des Sauerstoffes durch Wasserstoff gesättigt, während im Essigsäure-Methylester das eine Sauerstoffatom mit Kohlenstoffatomen zusammenhängt.

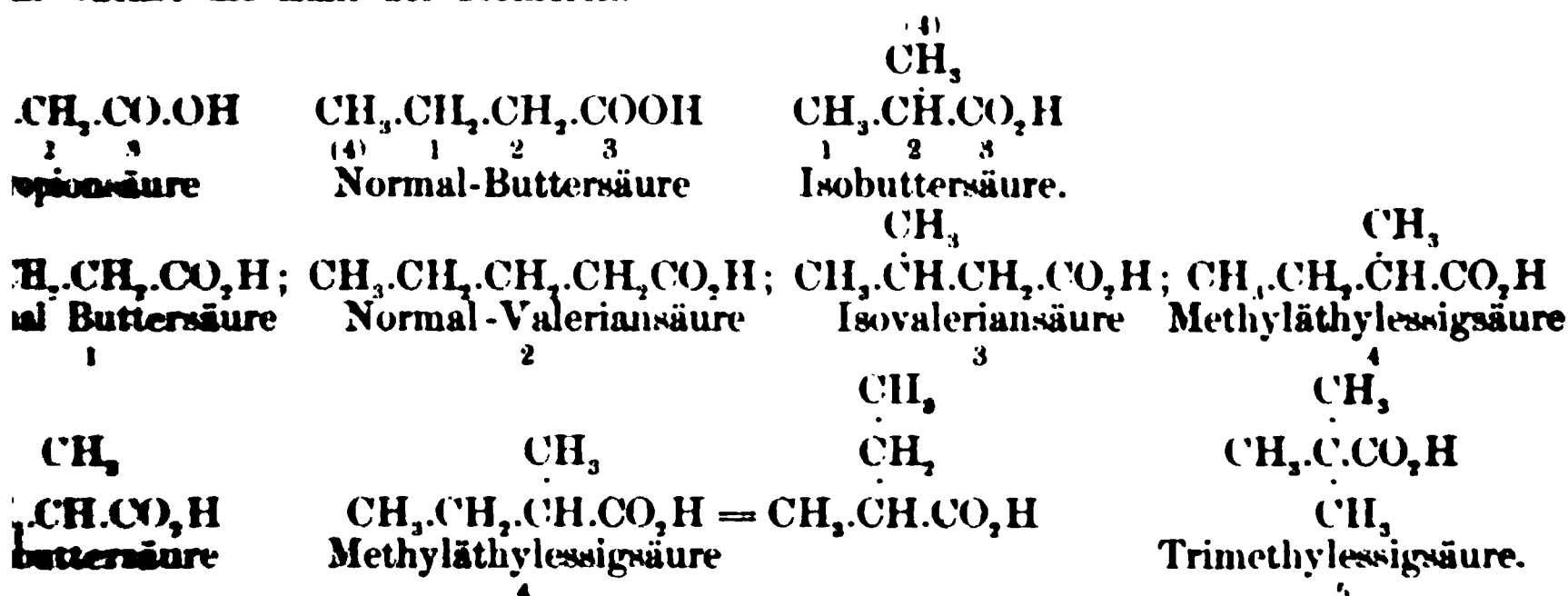
Man ersieht aus diesem Beispiel, wie nothwendig es in der organischen Chemie ist, die empirischen Formeln in rationelle aufzulösen. Noch auffallender ist das folgende Verhältniss. Durch Analyse und Dampfdichtebestimmung ist für einen Körper die Formel C_3H_8O festgestellt worden. Damit ist jedoch über die Natur des Körpers sehr viel ausgesagt. Derselbe kann den Alkoholen $C_nH_{2n}O$, den Aldehyden $C_nH_{2n}O$ oder den Ketonen $C_nH_{2n}O$ angehören. Es kommt eben alles darauf an, zu ermitteln, wie ein Körper der Sauerstoff mit dem Kohlenstoff verbunden ist:



Der systematische Aufbau aller Glieder einer homologen Reihe gelingt — eine gleichartige Bindung aller übrigen Elemente mit dem Kohlenstoff vorausgesetzt — wenn man in den einfachsten Vertretern eines jeden Typus (Kohlenwasserstoffe, Alkohole, Säuren etc.) den Wasserstoff durch Methyl ersetzt. Hier stößt man sehr leicht auf isomere Körper. Vom Propan C_3H_8 leiten sich zwei Butane C_4H_{10} ab:

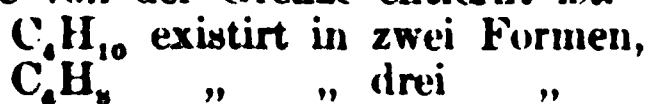


Indem nämlich am ersten (oder was dasselbe ist am dritten) Kohlenstoffatom der Wasserstoff durch Methyl, oder am zweiten, d. h. mittleren, ersetzt ist. Im ersten Falle resultirt das Isobutan, d. h. ein Kohlenwasserstoff, in welchem ein Kohlenstoffatom mit drei anderen verbunden ist. Je höher man in der Reihe hinaufsteigt, um so mehr wächst die Zahl der Isomeren.



Man leitet von der Propionsäure nur zwei Säuren $C_4H_8O_2$ ab, von den beiden Säuren $C_4H_8O_2$ aber vier Säuren $C_5H_{10}O_2$. Von der Normal-Buttersäure leiten sich drei Säuren $C_5H_{10}O_2$ ab. In der Isobuttersäure führt die Vertretung von Wasserstoff durch eine der beiden Methylgruppen, zu einer und derselben Methyläthyllessigsäure, welche auch von der Normal-Buttersäure abgeleitet werden kann. Die Ersetzung eines Wasserstoffatoms an den Kohlenstoffatom — CH — führt aber zur vierten Säure $C_5H_{10}O_2$.

Schon früher tritt die Isomerie ein bei den ungesättigten Verbindungen, und zwar um so früher, je weiter die Reihe von der Grenze entfernt ist.



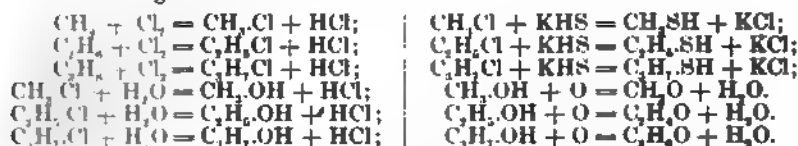
Acetylen $CH \equiv CH$ scheint sich nur ein Glied C_4H_2 abzuleiten, nämlich $CH_3.C \equiv CH$. Es gibt aber zwei Kohlenwasserstoffe C_4H_2 , weil man die Affinitäten zwischen den drei Kohlenstoffatomen auch anders vertheilen kann:



Beide Kohlenwasserstoffe sind homolog mit Acetylen, obgleich nur die Formel ersten Isomeren eine direkte Vertretung von H durch CH_2 wahrnehmen lässt. Die Kohlenwasserstoffe verbinden sich, ganz wie das Acetylen, mit vier Atomen Chlor, Brom, Jod. Beide verhalten sich gleich gegen H_2SO_4 , HJ etc. und zeigen nur in ihrem Verhalten gegen gewisse Metallsalzlösungen einen Unterschied. Das Allylen (1) $\text{CH}_2\text{C} \begin{smallmatrix} \text{:} \\ \text{(1)} \end{smallmatrix} \text{CH}$ giebt nämlich, ganz wie das Acetylen, einen Niederschlag in den ammoniakalischen Lösungen von Silberoxyd oder Kupferoxydul. Diese Eigenschaft geht dem Allylen $\text{CH}_2\text{C} \begin{smallmatrix} \text{:} \\ \text{(2)} \end{smallmatrix} \text{CH}_2$ ab. Das Letztere enthält eben nicht ein dreifach gebundenes Kohlen- geknüpft- Wasserstoffatom, wie Acetylen $\text{CH} \text{ : } \text{CH}$ und Allylen (1) $\text{CH}_2\text{C} \begin{smallmatrix} \text{:} \\ \text{(1)} \end{smallmatrix} \text{CH}$. Die beiden Kohlenwasserstoffe sind darum in ihren Eigenschaften besonders übereinstimmend.

Betrachten wir nun näher einzelne Umwandlungen, deren eine homologe Reihe organischer Verbindungen fähig ist. Bei der Einwirkung von Chlor auf Aethan C_2H_6 entsteht gechlortes Aethan $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$. $\text{C}_2\text{H}_6 + \text{Cl}_2 = \text{C}_2\text{H}_5\text{Cl} + \text{HCl}$. Das gechlorte Aethan tritt leicht in doppelte Umsetzung mit Kaliumsulfhydrat etc. $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl} + \text{KHS} = \text{C}_2\text{H}_5\text{SH} + \text{KCl}$. Beim Erhitzen mit viel Wasser geht es in Weingeist über. $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl} + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{HCl}$. Der Weingeist wird von Oxydationsmitteln zunächst in Aldehyd $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{O} = \text{C}_2\text{H}_5\text{O} + \text{H}_2\text{O})$ und dann in Essigsäure $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{O} + \text{O} = \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)$ übergeführt. Ist eine solche Reihe von Umsetzungen für ein Glied der Reihe C_nH_{n+2} ermittelt, so bringt das Wesen der Homologie es mit sich, dass ähnliche Umwandlungen mit jedem anderen Gliede dieser Reihe ausführbar sein müssen, was auch thatsächlich der Fall ist.

Wir erhalten folgende Uebersicht von Reaktionen:



Aus den Kohlenwasserstoffen C_nH_{n+2} sind also die Chloride $\text{C}_n\text{H}_{n+1}\text{Cl}$, aus die Mercaptane $\text{C}_n\text{H}_{n+1}\text{S}$ und Alkohole $\text{C}_n\text{H}_{n+1}\text{O}$ hervorgegangen, die Alkohole $\text{C}_n\text{H}_{n+1}\text{O}$ gehen in die Aldehyde $\text{C}_n\text{H}_{n+1}\text{O}$ über, letztere in die Säuren $\text{C}_n\text{H}_{n+1}\text{O}_2$ etc.

Aus der homologen Reihe der Kohlenwasserstoffe sind auf diese Weise neue Reihen von Verbindungen entstanden, die wiederum unter sich homolog sind. Diejenigen Körper nun, welche durch allgemein anwendbare Reaktionen in einander übergeführt werden können und daher im Allgemeinen eine gleiche Anzahl Kohlenstoffatome im Molekül enthalten, nennt man heterologe Verbindungen. Ordnet man die Kohlenstoffverbindungen in homologe Reihen und fügt die heterologen Reihen an einander, kommt man zu einer Totalübersicht aller organischen Verbindungen. In diesem System hat jeder Körper seinen bestimmten Platz und ist damit der allgemeine Charakter desselben bestimmt. Die Zahl der noch nicht in das System eingereihten, natürlich vorkommenden Kohlenstoffverbindungen, ist gegenüber jener der genau klassificirten Körper eine sehr geringe, und diese Anzahl nimmt fortwährend ab. Aus den Umwandlungen und Spaltungen eines Körpers von unbekannter Constitution suchen wir uns eine Anschauung über die Bindungsverhältnisse der Elemente zu verschaffen. Wir stellen eine rationelle Formel auf und prüfen dieselbe durch synthetische Versuche. Ist künstliche Darstellung des Körpers gelungen, so ist er damit auch in das System einreicht. Zu den einstweilen außerhalb des Systems stehenden Körpern gehören die meisten Alkaloide und Zuckerarten. Die Umwandlungen eines so werthvollen Körpers wie Chinin sind zu wenig erforscht, um zu einer rationellen Formel für dasselbe zu fähig und wir sind daher von der künstlichen Darstellung dieses Körpers noch weit entfernt.

Sehr treffend erläutert GERHARDT (*Traité de chimie organ.* I, 127) die Klassificirung der organischen Verbindungen in homologe und heterologe (isologe) Reihen durch Kartenspiel. Man lege alle Karten von gleichem Werthe in Vertikalreihen und Karten von gleicher Farbe in Horizontalreihen. Fehlt nun eine Karte, so giebt die Vertikalreihe ihren Werth, die Horizontalreihe ihre Farbe an, d. h. die Karte ist also vollständig bestimmt. Genau so verhält es sich in dem System der organischen Verbindungen. Man setze in der obigen Tabelle (S. 34) das Glied $\text{C}_2\text{H}_5\text{O} = \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, so giebt die Vertikalreihe an, der Körper gehöre zu den Alkoholen $\text{C}_n\text{H}_{n+1}\text{O}$. Er muss die Oxydation in ein Aldehyd $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ und dann in die Säure $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ übergehen. Die Horizontalreihe giebt dann weiter an, auf welche Art der Körper $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ aus dem Kohlenwasserstoff C_2H_6 künstlich dargestellt werden kann.

überblicken wir das System der organischen Chemie, wie es uns gegenwärtig vor-
 gewahren wir in demselben noch viele Lücken. Allein die Ausfüllung dieser
 ist nur noch eine Frage der Zeit. Die Aufsuchung und Darstellung der fehlen-
 der Körper hat nur in einigen Reihen noch einen besonderen Werth. Im Allgemeinen
 das Interesse an homologen Verbindungen zurück im Verhältnisse zur Auffindung
 homologer Reihen oder von neuen Verknüpfungen der schon bekannten Reihen.
 In welcher Weise die Lehre von der Homologie dazu geführt hat, neue Körper auf-
 zufinden oder künstlich darzustellen, mögen folgende Beispiele erläutern.

Schon lange hatte man im Fuselöl von der Bereitung des Weingeistes einen
 Körper $C_5H_{12}O$ entdeckt, der dem Weingeist C_2H_6O homolog war. Der Weingeist siedet
 bei 78°, der (Isoamyl-) Alkohol $C_5H_{12}O$ bei 132°. Beim Destilliren des Fuselöls von
 jedweder Abkunft beobachtet man, dass der Siedepunkt nicht sofort von 78° auf 132°
 übergeht, es gehen erhebliche Antheile zwischen diesen Temperaturen über. Nun ist es eine
 häufig constatirte Erscheinung, dass der Siedepunkt der
 homologen Glieder constant um eine bestimmte Anzahl Grade steigt. War schon der
 Alkohol $C_5H_{12}O$ ein homologes Glied des Weingeistes, so lag die Vermuthung nahe,
 dass die niedriger siedenden Antheile des Fuselöls auch aus Homologen des Weingeistes
 bestanden. Für deren Siedepunkte hätte man, da $\frac{133 - 78}{3} = 18^\circ$ ist:

| | | | |
|------------------|------------------|----------------------|----------------------|
| C_2H_6O 78° | C_3H_8O 96° | $C_4H_{10}O$ 114° | $C_5H_{12}O$ 132° |
|------------------|------------------|----------------------|----------------------|

In der That, als WÜRTZ die um etwa 114° siedenden Antheile der Fuselöle getrennt
 gelang es ihm, den (Iso-)Butylalkohol $C_4H_{10}O$ aufzufinden, Von demselben Ge-
 schmack geleitet, hat dann später CHANCEL den Propylalkohol C_3H_8O , ebenfalls im
 Fuselöl, entdeckt.

Das Leucin $C_6H_{13}NO_2$ wurde im thierischen Organismus und bei vielen Zer-
 setzungen von Thierstoffen beobachtet. Seiner Formel und seinen Eigenschaften nach
 homolog mit dem Glycin $C_2H_5NO_2$ und dem Alanin $C_3H_7NO_2$. Nun lässt sich
 Alanin darstellen durch Behandeln von Bromessigsäure $C_2H_3BrO_2$ mit Ammoniak
 $C_2H_3BrO_2 + NH_3 = C_3H_7NO_2 + HBr$. War das Leucin wirklich mit Alanin homolog,
 so sollte man nur die analoge Reaktion mit der homologen Bromcapronsäure vorzu-
 nehmen: $C_6H_{11}BrO_2 + NH_3 = C_6H_{13}NO_2 + HBr$. HÜFNER (*J. pr.* [2], 1, 6) führte diese
 Reaction aus und stellte so das Leucin künstlich dar.

Physikalische Eigenschaften der organischen Verbindungen.

In den physikalischen Eigenschaften der Kohlenstoffverbindungen bemerkt man sehr
 Regelmäßigkeiten und Gesetzmäßigkeiten, die oft einen Einblick in die Constitu-
 tion der Verbindungen gewähren. Am meisten beobachtet man Regelmäßigkeiten in den
 Eigenschaften bei homologen und isomeren Körpern.

Krystallform.

Isomorphie findet häufig statt bei homologen Verbindungen und bei Substitutions-
 isomeren. Die Alaune des Methyl-, Aethyl- und Isoamylamins krystallisiren sämtlich
 regulär (ALTH, A. 91, 174) $(CH_3)_3NH_2 \cdot AlH(SO_4)_2 + 12 H_2O$; $C_2H_5NH_2 \cdot AlH(SO_4)_2 +$
 $12 H_2O$; $(C_5H_{11})NH_2 \cdot AlH(SO_4)_2 + 12 H_2O$. Die Platindoppelsalze des Tetramethylamins und
 Tetraäthylamins krystallisiren regulär: $(N(CH_3)_4)_2Cl_2 \cdot PtCl_4$; $(N(C_2H_5)_4)_2Cl_2 \cdot PtCl_4$, —
 die Platinsalze von Dimethyldiäthylamin, Methyltriäthylamin und Tetraäthylamin krystalli-
 siren regulär (KLEIN, A. 181, 368): $(N(CH_3)_2(C_2H_5)_2)_2Cl_2 \cdot PtCl_4$; $(N(CH_3)(C_2H_5)_3)_2Cl_2 \cdot PtCl_4$;
 $(C_2H_5)_4N_2Cl_2 \cdot PtCl_4$. Folgende Naphtalinderivate krystallisiren sämtlich monoklin (HINTZE,
 177):

| | |
|---------------------|---------------------|
| $C_{10}H_8Cl_4$ | $C_{10}H_8Br_2Cl_2$ |
| $C_{10}H_7Cl_3$ | $C_{10}H_7Cl_2Br_2$ |
| $C_{10}H_6Cl_2Cl_2$ | $C_{10}H_6ClBr_3$ |
| $C_{10}H_5Br_2Br_2$ | $C_{10}H_5Br_3Cl$ |

In Benzolderivaten beobachtete GROTH (*B.* 3, 449) eine gesetzmässige Aenderung
 der Krystallform, sobald der Wasserstoff im Benzol durch andere Elemente oder Atom-
 gruppen ersetzt wird. GROTH bezeichnet diese Erscheinung als Morphotropie. Dieselbe
 tritt darin, dass

Bei der Substitution von Wasserstoff durch HO oder NO₂ bleiben zwei Axen
 unverändert, und nur die dritte Axe (c) ändert sich: sie wird grösser für jede
 einwirkende Gruppe NO₂. Benzol C_6H_6 , Phenol $C_6H_5(OH)$, Resorcin $C_6H_4(OH)_2$; o-Nitro-

phenol $C_6H_4(NO_2)(OH)$, m-Dinitrophenol $C_6H_3(NO_2)_2(OH)$ und Pikrinsäure $C_6H_3(NO_2)_3$ krystallisiren sämmtlich rhombisch. Das Axenverhältniss ist aber folgendes:

| | a | : | b | : | c |
|-----------------|-------|---|---|---|-----------|
| Benzol | 0,891 | | 1 | | 0,799 |
| Resorcin | 0,910 | | 1 | | 0,540 |
| o-Nitrophenol | 0,873 | | 1 | | (0, 60 ?) |
| m-Dinitrophenol | 0,933 | | 1 | | 0,753 |
| Pikrinsäure | 0,937 | | 1 | | 0,974. |

2. Bei der Vertretung des Wasserstoffes durch Chlor, Brom, Jod geht das Krystallensystem in ein weniger regelmässiges über. Dasselbe scheint der Fall zu sein bei der Vertretung des Wasserstoffes durch Methyl:

| | | |
|----------------------|-----------------------|--------------|
| C_6H_6 — rhombisch | $p\ C_6H_4Cl_2$ | } — monoklin |
| | $p\ C_6H_4Br_2$ | |
| p-Chloranilin | $C_6H_4Cl.NH_2$ | — rhombisch |
| p-Chlortoluidin | $C_6H_3(CH_3)Cl.NH_2$ | — monoklin. |

An den oben angeführten Naphtalinderivaten beobachtete HINTZE die Axenverhältnisse:

| | a | : | b | : | c |
|----------------------|---------|---|---|---|--------|
| $C_{10}H_8Cl_4$ | 0,7673 | | 1 | | 0,7003 |
| $C_{10}H_7Cl_2.Cl_2$ | 0,7927 | | 1 | | 0,7469 |
| $C_{10}H_6Cl_2.Cl_4$ | 0,75214 | | 1 | | 1,1235 |

Ferner ersieht man, dass das Brom beliebig viel Chloratome ersetzen kann, dass die Isomorphie aufhört. Chlor und Brom sind also isomorphotrop. Nahezu kann dies nur stattfinden, sobald das Brom genau dieselbe Stelle im Molekül der Verbindung ersetzt, welche das Chlor inne hatte.

Löslichkeit.

Die Kohlenwasserstoffe sind wenig oder gar nicht löslich in Wasser. Versauerstoffhaltigen Körpern sind jene meist leichter in Wasser löslich, die mehr Sauerstoff enthalten. — In Alkohol lösen sich die meisten organischen Körper. — In Aether lösen sich sehr viele Körper, namentlich Kohlenwasserstoffe, Säuren und Basen. Die ungesättigten Alkohole (Glycerin etc.) sind in Aether unlöslich.

Bei homologen Gliedern der Fettreihe (Alkohole, Säuren, Aldehyde etc.) nimmt die Löslichkeit in Wasser mit zunehmendem Kohlenstoffgehalt ab.

Die Körper der aromatischen Reihe sind im Allgemeinen wenig löslich in Wasser, namentlich viel weniger als die entsprechenden Repräsentanten der Fettreihe.

Wird ein Körper gleichzeitig mit zwei Lösungsmitteln zusammengebracht, in dem er sich lösen kann, so theilt er sich stets zwischen beiden Lösungsmitteln nach einem einfachen Verhältniss. Die von einem gleichen Volumen der beiden Flüssigkeiten genommenen Mengen stehen unter sich in einem constanten Verhältniss (Theilungscoefficient). Dieser Coefficient ist unabhängig von dem relativen Volumen der beiden Lösungsmittel, abhängig von der Concentration und Temperatur. (BERTHELOT, JUNGFLEISCH, J. 1884)

| Gramme Bernsteinsäure in 10 ccm (bei 15°) der | wässerigen | ätherischen Lösung | Theilungscoefficient |
|---|------------|--------------------|----------------------|
| | 0,486 | 0,073 | 6,6 |
| | 0,420 | 0,067 | 6,3 |
| | 0,365 | 0,061 | 6,0 |

Als praktische Regel ergibt sich aus dieser Thatsache, dass, wenn man einen Körper aus einer wässerigen Lösung durch Aether ausschütteln will, es irrational ist, nur wenig und mit viel Aether auszuschütteln. Rascher kommt man zum Ziele, wenn man ihn mit kleinen Mengen Aether schüttelt.

Hat man 2 Körper und 2 Lösungsmittel, so theilen sich die beiden Körper zwischen die Lösungsmittel gerade so, wie wenn jeder Körper allein vorhanden wäre.

Sehr bemerkenswerth ist die Beobachtung, dass Cinchonin in einem Gemisch aus Alkohol und Chloroform löslicher ist, als in jeder von diesen Flüssigkeiten für sich allein. (MANS, A. 166, 74).

| | | |
|-------------------------------------|---------|---------------------|
| 100 Thl. Alkohol | lösen = | 0,77 Thl. Cinchonin |
| 100 „ Chloroform | „ = | 0,28 „ „ |
| 22,8 Thl. Alkohol + 77,2 „ $CHCl_3$ | „ = | 5,88 „ „ |

Specificsches Gewicht. — Specificsches Volumen.

Als specificsches Volumen bezeichnet man den Quotienten aus Molekulargewicht und Dichte d , also die Größe $\frac{P}{d}$.

SCHRÖDER (B. 10, 848, 1871) hat die specificschen Volume einer Reihe homologer Ester bestimmt und dabei beobachtet, dass die specificschen Volume constant um $2 \times 15,4$ für jedes CH_2 wachsen:

| | | | | | |
|-------------------|--|--------------|-------|--------------------------|------|
| Silber-Acetat | Ag $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ | Spec. Vol. = | 51,6 | Differenz | 15,1 |
| „ -Propionat | Ag $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2$ | „ = | 66,7 | „ | 16,2 |
| „ -Butyrat | Ag $\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2$ | „ = | 82,0 | „ | 16,1 |
| Silber-Isovalerat | Ag $\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_2$ | „ = | 99,0 | „ | 16,8 |
| „ -Capronat | Ag $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_2$ | „ = | 118,8 | „ $2 \times$ | 12,4 |
| „ -Caprylat | Ag $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_2$ | „ = | 143,6 | Mittel = | 15,4 |
| „ -Oxalat | Ag $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ | „ = | 60,9 | | |
| „ -Succinat | Ag $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$ | „ = | 86,7 | | |
| | | | | $= 25,8 = 2 \times 12,9$ | |

Ähnlich verhalten sich einige Golddoppelsalze:

| | | | |
|---|--------------|-------|-------------------|
| $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N} \cdot \text{HCl} \cdot \text{AuCl}_2$ | Spec. Vol. = | 169,1 | |
| $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N} \cdot \text{HCl} \cdot \text{AuCl}_3$ | „ = | 200,3 | $= 2 \times 15,6$ |

Die specificschen Volume vieler Benzolderivate lassen sich als Multipla der Stereinauffassen (SCHRÖDER, B. 12, 586, 1813).

| | | |
|-----------------|-----------------------------------|---|
| Benzol | C_6H_6 | $= 16 \times 5,91 = 94,56$ (beob. = 94,3) |
| Benzol | C_6H_6 | $= 17 \times 5,91 = 100,47$ (beob. = 100,5) |
| Naphtalin | C_{10}H_8 | $= 19 \times 5,91 = 112,29$ (beob. = 111,9) |
| p-Dichlorbenzol | $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ | $= 17 \times 5,91 = 100,47$ (beob. = 100,5) |

Specificsches Volume flüssiger Körper.

Da das spec. Gewicht von Flüssigkeiten sehr von der Temperatur abhängt, so erfordert es, um zu Gesetzmäßigkeiten bei den spec. Volumen zu gelangen, Bestimmungen des spec. Gewichts bei einer einheitlichen Temperatur vorzunehmen. Als solche hat KOPP (A. 46, 212; 92, 1) Siedetemperatur der Körper vorgeschlagen. Wenn der Siedepunkt einer Verbindung hoch liegt, so ist die Bestimmung des spec. Gewichts beim Siedepunkte mühsam auszuführen. (Einen geeigneten Apparat beschreibt RAMSAY, B. 12, 1024; 19, 60.) Man bestimmt dann das spec. Gewicht bei gewöhnlicher Temperatur und ermittelt außerdem die Ausdehnung des spec. Gewichts im Dilatometer (KOPP, A. 94, 269).

Bestimmung des specificschen Gewichtes. Man benutzt dazu gewöhnlich kugel- oder flaschenförmige Glasgefäße, die am Ende eine Marke haben. Sehr bequem und genau ist der Ramsay'sche Apparat (Fr. 13, 162). Eine U-förmige Röhre ist bereits kapillar ausgezogen (Fig. 29). Das Rohr fasst etwa 1 cm und hat einen äußeren Durchmesser von 11 mm.

Das eine ausgezogene Ende a ist kürzer und am Ende enger gezogen, als das längere Seitenrohr b, welches einen inneren Durchmesser von $\frac{1}{8}$ mm besitzt. Nahe bei der Biegung hat b eine Marke. Man füllt das Instrument durch Eintauchen von a in die Flüssigkeit und Saugen (durch ein Kugelrohr) bei a. Die gefüllte Röhre kommt in ein Wasserbad von constanter Temperatur. Durch Berühren von a mit Filtrierpapier entfernt man die lange Flüssigkeit aus dem Apparate, bis die Flüssigkeit bei b steht. Ist zu wenig Flüssigkeit entfernt worden, so nähert man a einem Glasstab, an welchem ein Ring der Flüssigkeit hängt. Bei sehr flüchtigen Substanzen müssen die Haarröhrchen geschlossen werden.

In der Fortreihe nimmt das spec. Gewicht der Glieder einer homologen Reihe, mit wachsendem Kohlenstoffgehalte, ab. Das Gleiche hat LUGNIN (A. ch. [4] 11, 453) an Homologen des Benzols, in der aromatischen Reihe, nachgewiesen.

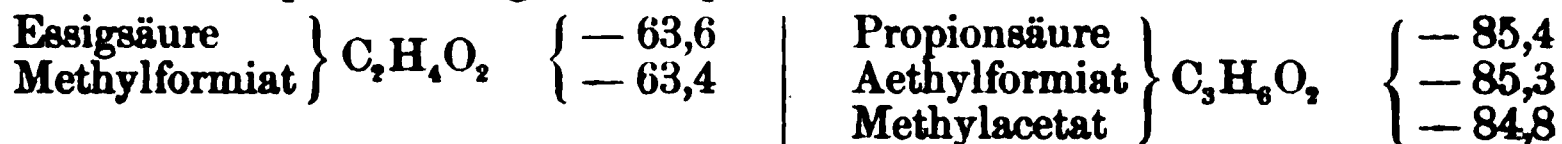
| | | | |
|-----------------------------------|--------------------|--------------------------------------|--------------------|
| | Spec. Gew. bei 0°. | | Spec. Gew. bei 0°. |
| tol C ₆ H ₆ | 0,8895 | Xylol C ₈ H ₁₀ | 0,8770 |
| tol C ₇ H ₈ | 0,8841 | Cymol C ₉ H ₁₂ | 0,8732 |



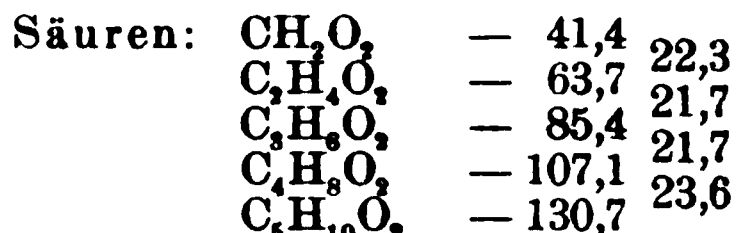
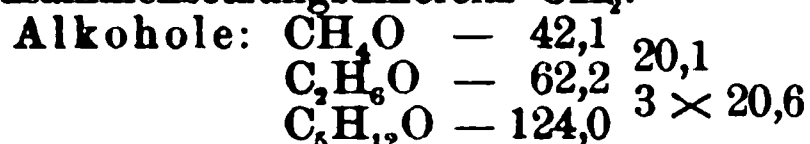
Fig. 29

Die specifischen Volume beim Siedepunkte sind für eine beträchtliche Anzahl Körpern von KOPP bestimmt worden (A. 92, 1; 94, 267; 95, 307; 96, 153 und 100, 19). KOPP ist dabei zu folgenden Schlüssen gelangt (A. 96, 171):

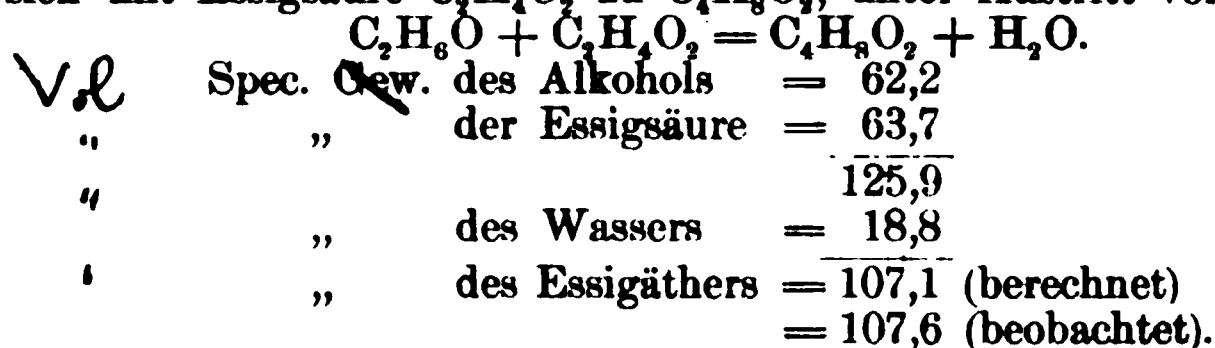
1. Isomere Körper haben gleiches specifisches Volumen:



2. Bei homologen Gliedern einer Reihe wächst das spec. Volumen um 22 für Zusammensetzungs-differenz CH_2 .



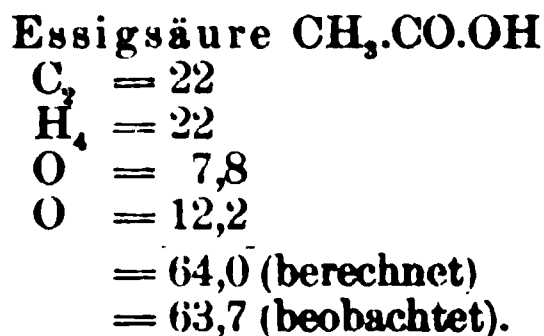
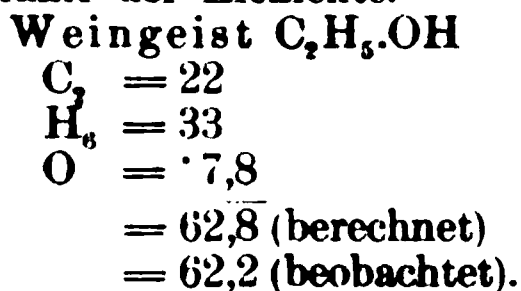
3. Nach BERTHELOT (A. ch. [3] 48, 322) lässt sich das spec. Volumen einer Verbindung aus dem spec. Volumen ihrer Componenten berechnen. Der Weingeist C_2H_5O verbindet sich mit Essigsäure $C_2H_4O_2$ zu $C_4H_8O_2$, unter Austritt von Wasser.



Durch Vergleichen der specifischen Volume der verschiedenartigsten Körper ist darauf geführt worden, den Elementen, in flüssigen organischen Verbindungen, ein bestimmtes specifisches Volumen zuzuschreiben.

| | | |
|------------------------------|---------|--|
| Spec. Vol. des Kohlenstoffes | = 11 | |
| " " Wasserstoffes | = 5,5 | |
| " " Sauerstoffes | = 7,8, | wenn der Sauerstoff mit einer Affinität an ein Kohlenstoffatom hängt; |
| " " " | = 12,2, | wenn der Sauerstoff mit zwei Affinitäten an ein Kohlenstoffatom hängt. |
| " " Chlors | = 22,8 | |
| " " Broms | = 27,8 | |
| " " Jods | = 37,5 | |
| " " Stickstoffes | = 2,3 | (in den Ammoniakbasen); |
| " " " | = 8,6 | (in den Nitroderivaten, $NO_2 = 33$); |
| " " " | = 17 | (in den Cyanverbindungen); |
| " " Schwefels | = 22,6, | wenn der Schwefel mit einer Affinität an ein Kohlenstoffatom hängt; |
| " " " | = 28,6, | wenn der Schwefel mit zwei Affinitäten an ein Kohlenstoffatom hängt. |

Man erhält das theoretische specifische Volumen einer Verbindung durch Addition der spec. Volume der Elemente.



Höchst interessant ist die Thatsache, dass einigen Elementen (Sauerstoff, Schwefel, Stickstoff) ein verschiedenes spec. Volumen zukommt, je nach der Art, wie diese Elemente mit dem Kohlenstoff verbunden sind. Es wird auf diese Weise möglich aus dem spec. Volumen, also aus einer bloßen Bestimmung des spec. Gewichtes, die Constitution von organischen Verbindungen zu ermitteln.

Aldehyd und Aethylenoxyd besitzen beide die Molekularformel C_2H_4O , es hat das Aldehyd ein spec. Vol. = 56,4, das Aethylenoxyd ein spec. Vol. = 50,6.

Je nachdem das Sauerstoffatom mit einer oder mit zwei Affinitäten an ein dasselbe Kohlenstoffatom gebunden ist, berechnen sich zwei verschiedene specifische Volume:



$$\begin{array}{rcl} \text{C}_2 & = & 22 \\ \text{H}_4 & = & 22 \\ \text{O} & = & 12,2 \\ & & 56,2 \end{array}$$



$$\begin{array}{rcl} \text{C}_2 & = & 22 \\ \text{H}_4 & = & 22 \\ \text{O} & = & 7,8 \\ & & 51,8 \end{array}$$

Demnach kommt dem Aldehyd die Formel $\text{CH}_3\cdot\text{CHO}$ und dem Aethylenoxyd die Formel $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{CH}_2 \end{array} > \text{O}$ zu, übereinstimmend mit der auf chemischem Wege ermittelten Constitution dieser Körper.

Andere Werthe für das theoretische specifische Volumen der Elemente schlugen vor:

BRFF (A. Spl. 4, 155). Er findet das spec. Volumen der doppelt gebundenen Kohlenstoffatome — $\text{C}:\text{C}$ — (in den ungesättigten Verbindungen) etwas grösser als 11 für jedes C_1 . Für zweiwerthigen Schwefel findet er = 27,8—28,8; für vierwerthigen = 22,6; für sechswerthigen = 12,0.

RAMSAY (B. 12, 1024): Sauerstoff = 3,49 und 5,65; Schwefel = 10,27 und 12,79 Stickstoff in Cyanverbindungen = 8,3; in Basen der Pyridinreihe ungefähr 4,0 und im Pyrid = 9,12.

Experimentaluntersuchungen über spec. Volume: JUNGFLIECH (J. 1867, 36), spec. Volumen des Benzols, seiner Chlorderivate und Chloradditionsprodukte. — Theoretische Betrachtungen über spec. Volume: MENDELEJEV (J. 1858, 29); TSCHERMAK, 112, 129 und 114, 25); PERSOZ (J. 1865, 29 und 33); HINRICHS (J. 1868, 26); R. HERMANN (J. pr. [2] 13, 395; 17, 49).

Cohäsion.

Bezeichnet s = das spec. Gewicht und a^2 = den Capillaritäts-Coëfficienten einer Flüssigkeit, so ist die Cohäsion c

$$c = a^2 \cdot s.$$

Das Produkt aus dem Molekulargewicht p und der Cohäsion bezeichnet MENDELEJEV (J. 1861, 6) als Molekularcohäsion ($= p \cdot a^2 \cdot s$).

Die Molekularcohäsion wächst bei homologen Substanzen proportional der Zunahme des Molekulargewichtes. Die Grösse, um welche die Molekularcohäsion wächst, ist verschieden in verschiedenen homologen Reihen.

Metamere Substanzen zeigen nahezu dieselbe Molekularcohäsion.

Die Zahl, welche die Molekularcohäsion einer Verbindung ausdrückt, ist nicht gleich der Summe der Molekularcohäsionen der Elemente. Die Zunahme des Kohlenstoffes z. B. befördert bald eine Erhöhung, bald eine Erniedrigung dieser Zahl.

Der Capillaritäts-Coëfficient a^2 wird aus der Höhe (h mm) abgeleitet, bis zu welcher der unterste Meniscus in einer Capillarröhre vom Radius (r mm) gehoben wird.

$$h \text{ ist nämlich } h = \frac{3 a^2}{3 a^2 \cdot r + r^2} \text{ (MENDELEJEV).}$$

WILHELMY (J. 1864, 6) bezeichnet als Capillaritäts-Coëfficienten (α) das Gewicht der Flüssigkeit, welche an einem eingetauchten festen Körper für die Längeneinheit der Contactlinie (1 mm) capillar gehoben wird. Dieser Capillaritäts-Coëfficient

$$\text{steht zu jenem von MENDELEJEV im Verhältniss } a = \frac{a^2 \cdot s}{2}.$$

Nach WILHELMY haben homologe Substanzen gleiche Capillaritäts-Coëfficienten. — Isomere Verbindungen haben nur bei verwandtem chemischen Charakter gleiche Capillaritäts-Coëfficienten.

Oberflächenspannung.

In wässrigen Lösungen von Alkoholen oder Säuren der Fettreihe, mit gleicher Oberflächenspannung, stehen die Volumprocente an Alkohol und Säure in einem constanten Verhältniss, das unabhängig ist von der Grösse der Spannung (DUCLAUX, A. ch. [5] 13, 100).

Zusammendrückbarkeit von Flüssigkeiten.

AMAGAT (J. 1877, 70) hat die Zusammendrückbarkeit von Holzgeist, Weingeist, Aether, Massform, Schwefelkohlenstoff, Essigäther, Benzol u. s. w. bestimmt. Es liegen nur die Zahlenwerthe vor; allgemeine Folgerungen sind noch nicht abgeleitet worden.

Volumänderungen beim Mischen von Flüssigkeiten.

Beobachtungen an Alkohol und Aether, Alkohol und Schwefelkohlenstoff u. a. BUSSY, BIGNET (J. 1864, 68).

Transpiration von Flüssigkeiten.

GRAHAM (A. 123, 90) bestimmte die Zeit (T), innerhalb welcher Flüssigkeiten, unter dem Druck einer Atmosphäre, durch eine Capillarröhre durchfließen, und bezog die Transpirationszeit auf die von Wasser, unter denselben Umständen, als Einheit. fand, dass bei homologen Verbindungen (Alkohole und Säuren der Fettreihe) die Transpiration mit steigendem Moleküle wächst.

| | | | | | |
|----------|---|---|--------|--|---|
| Alkohole | $\begin{cases} \text{CH}_3\text{O} \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \\ \text{C}_3\text{H}_7\text{O} \end{cases}$ | $\begin{cases} T = 0,630 \\ = 1,196 \\ = 3,649 \end{cases}$ | Säuren | $\begin{cases} \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2 \\ \text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2 \\ \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2 \end{cases}$ | $\begin{cases} T = 1,280 \\ = 1,565 \\ = 2,155 \end{cases}$ |
| | | | | | |
| | | | | | |

PRIßRAM und HANDL (P., Beibl. 3, 329) bezeichnen als spezifische Zähigkeit den Ausdruck

$$Z = 100 \cdot \frac{t}{t_w},$$

wo t und t_w die Durchflusszeiten eines gleichen Volumens einer Flüssigkeit (t) und Wasser (t_w), durch dasselbe Capillarrohr bedeuten. Sie fanden, dass:

1. isomere Ester gleiche Zähigkeit besitzen;
2. der Eintritt von Chlor, Brom, Jod, Untersalpetersäure (NO_2) an die Stelle Wasserstoff eine Vergrößerung der Zähigkeit bewirkt. Die Vergrößerung beträgt bei Chlor am wenigsten, mehr bei Brom und Jod, am meisten bei NO_2 ;
3. die Zähigkeit von der Lagerung der Atome abhängt. Sie beträgt z. B. bei beiden isomeren Toluolderivaten $\text{C}_7\text{H}_7\text{Cl}$:

bei $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$ ist $z = 58,5$ (bei 15°), — bei $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{Cl}$ = 84,7 (bei 15°).

Ausflusscoefficienten homologer Alkohole: GUEROUT, J. 1875, 34.

Transpiration von Dämpfen (Benzol): LOTHAR MEYER, P., [2], 7. 497.

Siedepunkt.

Bestimmung des Siedepunktes. Bei Siedepunktsbestimmungen darf die Kugel des Thermometers nicht in den siedenden Körper tauchen, sondern nur in den Dampf selbst. Befindet sich nicht der ganze Quecksilberfaden des Thermometers im Dampf und dies findet bei Destillationen in Retorten gemeinlich statt — so wird natürlich Siedepunkt einer Substanz zu niedrig gefunden, weil der aus dem Siedegefäß herausragende Quecksilberfaden durch umgebende Luft abgekühlt wird. Man nimmt deshalb die Bestimmung des Siedepunktes in langen Siedekolben (Fig. 30) vor, welche es gestatten, den Quecksilberfaden des Thermometers vollständig in den Dampf des siedenden Körpers einzutauchen.



Fig. 30.

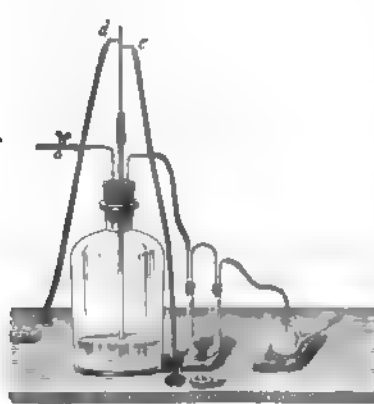


Fig. 31.

Hochsiedende Körper verlangen natürlich lange Siedekolben, daher auch entsprechend viel Substanz. Stehen aber von dieser kleine Mengen zu Gebote, und man in kleinen Kolben destilliert, so benutzt man abgekürzte Thermometer, die über dem Quecksilberfaden eine Erweiterung haben, und die Theilung gleich mit 100° ansetzt (ZINCKE, A. 161, 95).

Um den Fehler, welcher durch den aus dem Siedegefäß herausragenden Quecksilberfaden bewirkt wird, zu eliminieren, kann man eine Correction anbringen, die nach KOPP (A. 94, 263) folgender Weise ermittelt wird. An die Mitte des Quecksilberfadens, welcher über dem Kork aus dem Siedegefäß herausragt, bringt man die Kugel eines zweiten Thermometers an. Auf den Kork des Siedegefäßes legt man einen Pappschirm um das Hilfsthermometer, vor dem Einflusse der Wärmequelle, zu schützen.

folgender Weise ermittelt wird. An die Mitte des Quecksilberfadens, welcher über dem Kork aus dem Siedegefäß herausragt, bringt man die Kugel eines zweiten Thermometers an. Auf den Kork des Siedegefäßes legt man einen Pappschirm um das Hilfsthermometer, vor dem Einflusse der Wärmequelle, zu schützen.

Der corrigirte Siedepunkt ist $= T + N(T - t) \cdot 0,000154$, wo

T = der direkt abgelesene Siedepunkt ist,

t = die Temperatur des Hülfs-thermometers,

N = die Länge des herausragenden Quecksilberfadens von der Mitte des Korkes an bis zu T ,

$0,000154$ = die scheinbare Ausdehnung von Quecksilber in Glas.

Bei hochsiedenden Substanzen fällt der „corrigirte“ Siedepunkt niedriger aus, als der (nach ein ZINCKE'sches Thermometer) direkt beobachtete, wenn der ganze Quecksilberfaden sich im Dampfe der kochenden Substanz befindet.

Wenn der Barometerstand nur wenig vom normalen (760 mm) verschieden ist, so kann man nach KOPP für je 2,7 mm unter 760 mm $0,1^\circ$ dem (corrigirten) Siedepunkt addiren. Nach LANDOLT (*A. Spl.* 6, 175) erniedrigt sich der Siedepunkt für je 1 mm unter 760 mm um $0,043^\circ$ ($= 0,116^\circ$ für 2,7 mm).

Bei größerer Abweichung vom normalen Barometerstande ist es angezeigt, bei Siedepunktbestimmungen, den Druck im Siedegefäß zu steigern und auf die normale Höhe zu bringen. Ein dazu geeigneter Apparat ist von BUNTE (*A.* 168, 140) beschrieben worden. Derselbe besteht aus einer Druckflasche von 20 cm Durchmesser und 5–6 l Inhalt, welche durch einen dreifach durchbohrten Kautschukstöpsel verschlossen ist (Fig. 31). In die erste Oeffnung ist ein kurzes Ableitungsrohr gesteckt, das vermittelst eines dicken Kautschukschlauches mit einem Chlorcalciumrohr und dann mit der Vorlage communicirt. Die zweite Oeffnung passt ein anderes Ableitungsrohr, das durch Kautschuk und Klemmschraube verschlossen werden kann. In die dritte Oeffnung ist ein weites Glasrohr eingesetzt, das bis auf den Boden der Flasche reicht, 10 cm über dem Stopfen herragt und einen Kautschukschlauch trägt, durch den ein 60 cm langes Glasrohr luftdicht auf und ab geschoben werden kann. Dieses lange Rohr hat 6 cm von seinem oberen Ende zwei seitlich angeschmolzene Röhren d und e . In die Flasche gießt man Wasser und bringt das lange Steigrohr in eine solche Höhe, dass die seitlichen Ansätze so viele Centimeter von dem Wasserspiegel der Flasche entfernt sind, als die Höhe einer Wassersäule betragen muss, welche den herrschenden Atmosphärendruck auf 760 mm ergänzt. Man bläst man durch b Luft durch, bis Wasser aus den seitlichen Ansatzröhren ausströmt, und schließt dann die Klemmschraube bei b . Das Ansatzrohr e wird mit einer Vorleitung verbunden, und während der Destillation fließt fortwährend Wasser von e nach d .

LOTHAR MEYER's Druckregulator (*A.* 165, 303) gestattet, den Siedepunkt für jeden Druck unter einer Atmosphäre zu bestimmen.

STAEDEL und HAHN (*A.* 195, 218 u. *B.* 13, 839) haben einen Apparat construirt, mit dem man Destillationen und Siedepunktbestimmungen bei jedem beliebigen Druck, Ueberdruck und Unterdruck, vornehmen kann.

Für hochsiedende Körper benutzt man Luftthermometer (BERTHELOT, *A. ch.* [4] 144; 15, 413; *Bl.* 29, 4). Das von CRAFTS (*A. ch.* [5] 14, 409) beschriebene Luftthermometer ist für chemische Zwecke (Destillationen etc.) besonders geeignet.

Dampftension. Anstatt den Siedepunkt einer Substanz direkt durch Thermometer zu bestimmen, kann man auch die Tension der Dämpfe messen und daraus den Siedepunkt berechnen. Ein solches Verfahren erfordert wenig Substanz und giebt genaue Resultate.

Apparate hierzu von: MAIN, *Fr.* 17, 335; HANDL, PRIBRAM, *Fr.* 17, 336; JONES, *Fr.* 19, 45.

Regelmäßigkeiten bei Siedepunkten. (Bei höherem Druck treten die Regelmäßigkeiten schärfer hervor). (STAEDEL, *B.* 13, 840). 1. Bei homologen Verbindungen steigt der Siedepunkt mit zunehmendem Molekulargewicht. Sind die Homologen von gleicher Struktur (d. h. sind die Kohlenstoffatome auf eine gleiche Art unter einander verbunden), so wächst der Siedepunkt um eine constante Größe. Diese beträgt etwa $19-20^\circ$ für je CH_2 .

| Alkohole | Siedep. | Diff. | Säuren | Siedep. | Diff. |
|-----------------------------------|---------|-------|-------------------------------------|---------|-------|
| CH_3O | 66,0 | | CH_3O_2 | 99 | |
| $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ | 78,4 | 12,4 | $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2$ | 118,1 | 19,1 |
| $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}$ | 97,4 | 19 | $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2$ | 140,7 | 22,6 |
| $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}$ | 116,9 | 19,5 | $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_2$ | 162,3 | 21,6 |
| $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}$ | 138 | 21,1 | $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}_2$ | 185° | 22,7 |
| $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}$ | 158 | 20 | $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}_2$ | 205° | 20 |
| $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{O}$ | 176 | 18 | $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{O}_2$ | 224° | 19 |
| $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{O}$ | 192 | 16 | $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{O}_2$ | 237° | 13 |

Bei den Kohlenwasserstoffen der aromatischen Reihe steigt der Siedepunkt um $19-20^\circ$ für je CH_2 , wenn die Anzahl der Kohlenstoffatome von C_6 an steigt (d. h. die Substitution von H durch CH_3) in der

Seitenkette erfolgt. Geht die Anlagerung von CH_2 im Kern vor sich, so steigt Siedepunkt um je 30° (KOPP, A. Spl. 5, 321).

| | | | |
|--|----------|--|---|
| C_6H_6 | 80,4° | | |
| $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_3$ | 110,3° | | $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_3$ 110,3° |
| $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$ | 137—143° | | $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_3$ 134° |
| $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3$ | 163—170° | | $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_3$ 147° |
| $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_4$ | 193—195° | | $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_3$ 180° |

Eine Steigerung des Siedepunktes um eine bestimmte GröÙe für jedes CH_2 ist nur zu einer gewissen Grenze möglich. Die Reihe der Fettsäuren $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$ ist bis zum $\text{C}_{30}\text{H}_{60}\text{O}_2$ bekannt. Würde der Siedepunkt von der Ameisensäure an regelmäßig ansteigen, so erhält man für die Säure $\text{C}_{30}\text{H}_{60}\text{O}_2$ den theoretischen Siedepunkt $100 + 651^\circ$, eine Temperatur, welche nur sehr wenige organische Substanzen, ohne Zersetzen zu vertragen. Die Regelmäßigkeiten in den Siedepunkten bei homologen Substanzen gehen natürlich nur so weit, die Flüchtigkeit der Substanzen reicht. Der Siedepunkt steigt fortwährend, bis man an eine Grenze gelangt, bei welcher die Substanzen sich im gewöhnlichem Atmosphärendruck nicht mehr unzersetzt verflüchtigen. In der Säure $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$ bildet bereits die Laurinsäure $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_2$ diese Grenze: die Laurinsäure ist unzersetzt destillierbar.

Untersucht man die Siedepunktsdifferenzen der homologen Reihen genauer, so findet man, dass die Differenzen selten constant sind, sondern meistens mit steigendem Kohlenstoffgehalt abnehmen (SCHORLEMMER, A. 161, 281). LINNEMANN (A. 162, 41) beobachtet folgende Siedepunktsdifferenzen:

| Säuren | | Diff. | Alkyljodüre | | Diff. |
|----------------------------------|--------|-------|--------------------------------|--------|-------|
| $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2$ | 118,10 | 22,56 | $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ | 72,34 | 29,84 |
| $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$ | 140,66 | 21,66 | $\text{C}_3\text{H}_7\text{J}$ | 102,18 | 27,63 |
| $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ | 162,32 | | $\text{C}_4\text{H}_9\text{J}$ | 129,81 | |

In einigen Reihen nahm die Siedepunktsdifferenz (wenigstens bei den Anfangsgliedern)

| Alkohole | | | Aethylester | | |
|-----------------------------------|--------|-------|---|--------|-------|
| $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ | 78,53 | 18,88 | $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2$ | 77,00 | 21,80 |
| $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ | 97,41 | 19,47 | $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2$ | 98,80 | 22,26 |
| $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ | 116,88 | | $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_2$ | 121,06 | |

Für die normalen Kohlenwasserstoffe $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ (d. h. solche, in denen jedes Kohlenstoffatom mit höchstens zwei anderen Kohlenstoffatomen verbunden ist) hat GOLDSCHMIDT (Z. 11, 154) eine allgemeine Formel berechnet, welche den Siedepunkt eines jeden Gliedes der Reihe liefert. Der (theoretische) Siedepunkt eines Kohlenwasserstoffes $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$

$$= \frac{n-1}{n} \cdot 380 + (n-1) \cdot 19 - 340,9.$$

| | Berechneter | Beobachter | | Berechneter | Beobachter |
|---------------------------|-------------|------------|---------------------------|-------------|------------|
| | Siedep. | | | Siedep. | |
| CH_4 | — 340,9° | — | C_5H_{12} | 39° | 39° |
| C_2H_6 | — 131,9° | — | C_6H_{14} | 70,6° | 70° |
| C_3H_8 | — 49,6° | — | C_7H_{16} | 98,6° | 99° |
| C_4H_{10} | + 1° | + 1 | C_8H_{18} | 122,4° | 124° |

2. Isomere Körper haben verschiedene Siedepunkte. Je mehr Kohlenstoffatome unter einander gebunden sind, um so niedriger ist der Siedepunkt:

| | | | | | |
|---------------------------|--|------|-------------------------------------|---|--|
| C_5H_{12} | 1. $\text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_3$ | 37° | $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$ | $\text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$ | |
| | 2. $\text{CH}_3\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_3$ | 30° | | $(\text{CH}_3)_2\cdot\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$ | |
| | 3. $\text{C}(\text{CH}_3)_4$ | 9,5° | | $\text{CH}_3\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{CO}_2\text{H}$ | |
| | | | | $(\text{CH}_3)_3\text{C}\cdot\text{CO}_2\text{H}$ | |

Im ersten Kohlenwasserstoff C_5H_{12} ist ein Kohlenstoffatom mit höchstens zwei anderen Kohlenstoffatomen verbunden, im zweiten C_5H_{12} ist ein Kohlenstoffatom mit drei anderen C_5H_{12} mit vier Kohlenstoffatomen verbunden.

Bei sauerstoffhaltigen isomeren Körpern, von gleicher Lagerung der Kohlenstoffatome ist der Siedepunkt um so niedriger, je mehr der Sauerstoff nach der Mitte der Atomkette rückt (NAUMANN, B. 7, 206).

| | | |
|-----------------------------------|--|-------------|
| $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$ | $(\text{CH}_3)_2\cdot\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2(\text{OH})$ | 128 — 132° |
| | $(\text{CH}_3)_2\cdot\text{CH}\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}_3$ | 104 — 108° |
| | $(\text{CH}_3)_2\cdot\text{C}(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_3$ | 98,5 — 102° |

3. Bei der Ersetzung von Wasserstoff durch Chlor, Brom oder Jod steigt der Siedepunkt erheblich, für das erste eingetretene Halogenatom meist um etwa 60° , dann nimmt aber die Siedepunktsdifferenz rasch ab (HENRY, B. 6, 734).

| | | | | | |
|-------------------------|-------------|------------------------------------|-----------------|--|-------------|
| H_2Cl | -20° | $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ | 118° | $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ | 111° |
| H_2Cl_2 | $+40^\circ$ | $\text{CH}_2\text{ClCO}_2\text{H}$ | 185° | $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$ | 176° |
| HCl | 80° | $\text{CHCl}_2\text{CO}_2\text{H}$ | 195° | $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHCl}_2$ | 208° |
| Cl_2 | 75° | $\text{CCl}_3\text{CO}_2\text{H}$ | $195-200^\circ$ | $\text{C}_6\text{H}_5\text{CCl}_3$ | 214° |

sehr auffallende Ausnahme bilden die Chlorderivate des Acetonitrils: bei den letzteren fällt der Siedepunkt (HENRY):

| | |
|--------------------------|-----------------|
| CH_3CN | $81-82^\circ$ |
| CH_2ClCN | $123-124^\circ$ |
| CHCl_2CN | $112-113^\circ$ |
| CCl_3CN | $83-84^\circ$ |

isomeren Chlorderivaten von analoger Lagerung der Kohlenstoffatome ist der Siedepunkt um so niedriger, je näher die Chloratome an einander gelagert sind.

| | |
|--|---------------|
| $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHCl}_2$ | $85-87^\circ$ |
| $\text{CH}_3\text{CCl}_2\text{CH}_3$ | $69,7^\circ$ |
| $\text{CH}_3\text{CHClCH}_2\text{Cl}$ | $96,8^\circ$ |
| $\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ | 119° |

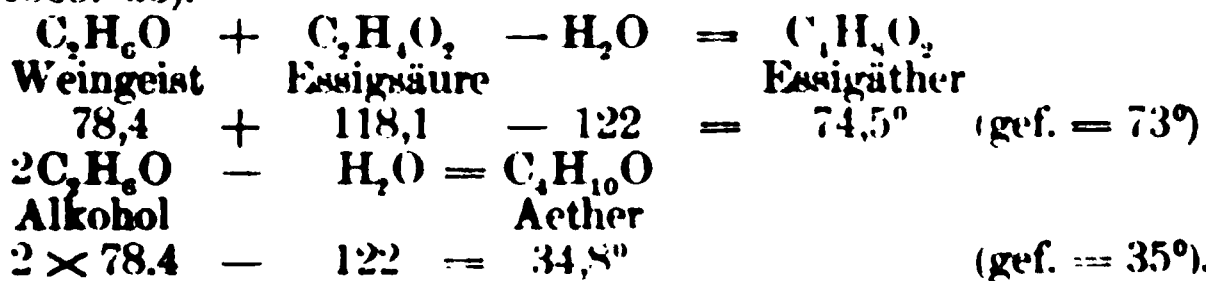
den beiden isomeren Chloriden $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHCl}_2$ und $\text{CH}_3\text{CCl}_2\text{CH}_3$ siedet dasjenige niedrigsten, in welchem die Chloratome am meisten nach der Mitte der Atomkette zu erscheinen (ganz wie bei den sauerstoffhaltigen Isomeren, s. oben).

Was für das Chlor gilt, trifft natürlich auch beim Brom und Jod zu und gilt auch die Vertretung von Wasserstoff durch einwerthige Gruppen. Es ist nur eine weitere Bestätigung dieser Gesetzmäßigkeit, wenn in der aromatischen Reihe die Orthoderivate (benachbarter Lagerung der den Wasserstoff im Benzol vertretenden Elemente oder Gruppen) sich durch ihre größere Flüchtigkeit von den isomeren Paraderivaten unterscheiden. (In letzteren liegen die substituierenden Elemente oder Gruppen am weitesten aneinander.)

Die Haloidderivate des Aethans C_2H_6 und Aethylens C_2H_4 , mit gleicher Lagerung der Haloids, zeigen eine constante Siedepunktsdifferenz von 30° für die Chlorderivate, für die Brom- oder Chlorbromderivate und 16° für die Jodderivate (SABANEJEV, l. c. 48).

| | Diff. | | Diff. |
|-------------------------------------|-------------|---------------------------------|-------------|
| $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ | 12° | $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ | 39° |
| CH_2CHCl | -18° | $\text{C}_2\text{H}_3\text{Br}$ | 16° |
| $\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}$ | 85° | CH_3CHBr_2 | 111° |
| CHClCHCl | 55° | CH_2CBr_2 | 88° |
| $\text{CH}_2\text{ClCHCl}_2$ | 115° | $\text{CH}_2\text{BrCHBr}_2$ | 186° |
| CHClCCl_2 | 87° | CHBrCBr_2 | 163° |
| $\text{CHCl}_2\text{CHCl}_2$ | 147° | CH_3CHBrCl | 85° |
| CCl_2CCl_2 | 117° | CH_2CBrCl | 62° |
| | | | |

4. In vielen Fällen lässt sich der Siedepunkt einer Verbindung aus den Siedepunkten der Componenten berechnen. Geschieht die Vereinigung zweier Körper unter Wasserabgabe, so ist für das austretende Wassermolekül 122° (und nicht 100) in Abzug zu setzen (PERSOZ, J. 1865. 33).



Fraktionirte Destillation. Unterwirft man ein homogenes Gemisch von Flüssigkeiten einer Destillation aus einer Retorte, so gelingt es nur sehr allmählich, eine Trennung der Componenten von verschiedenem Siedepunkte zu bewirken. Destillirt man z. B. das rohe Product des Steinkohlentheers (ein Gemisch der Kohlenwasserstoffe C_6H_6 — Siedep. 80° , C_7H_8 — Siedep. 110° ; C_8H_{10} — Siedep. 140° ; C_9H_{12} — Siedep. 170°), so steigt der Siedepunkt nicht etwa von 80° gleich auf 110° und dann wieder auf 140° etc., sondern das Thermometer steigt fortwährend und gleichmäßig. Drückt man den Gang der Destillation (die von 10° zu 10° überdestillirten Antheile) graphisch aus (auf der X-Axe etwa die Siedepunkte, auf der Y-Axe die Mengen der überdestillirten Antheile), so erhält man als Resultat eine gerade Linie. Erst durch eine oft wiederholte fraktionirte Destillation lassen sich grössere Antheile bei den charakteristischen Siedepunkten trennen.

Das Fraktioniren führt man in der Weise aus, dass man — je nach der Menge des Materials — die von 5 zu 5° oder von 10 zu 10° übergehenden Antheile getrennt aufhebt. Für Steinkohlen-Benzol würde man daher z. B. die Antheile von $80-90^\circ$, $90-100^\circ$,

100–110°, 110–120 etc. haben. Dieselben werden zu Anfang ziemlich gleich sei beginnt die zweite Destillation: man gießt die Portion von 80–90° in die Retorte fängt wiederum auf, was bei 80–90° übergeht. Weil der Antheil von 80–90° aus (Siedep.: 80°) und Toluol (Siedep.: 110°) besteht, so bleibt natürlich bei der 2. Destillation, wenn der Siedepunkt auf 90° gestiegen, noch Flüssigkeit im Siedefäß. Zu diesem Rückstand gießt man die Portion 90–100°. Weil diese schon siedendes Benzol enthält, wird sie nun unter 90° zu destilliren anfangen. Was u übergeht, fängt man im ersten Sammelgefäß (80–90°) auf. Dann folgt die 90–100°; bei 100° unterbricht man die Destillation und gießt zum Rückstand Antheil, der das erste Mal bei 100–110° übergang etc. Dieses „Fraktioniren“ oft wiederholt, bis sich größere Flüssigkeitsmengen bei bestimmten Temperaturint ansammeln. Dann destillirt man in engeren Grenzen (von 5 zu 5°, von 2 zu 2° o 1 zu 1°), bis die in einem bestimmten Temperaturintervall übergehenden Anthe nicht mehr verändern.

Der Weg, welchen die gemischten Dämpfe in einer Retorte zurücklegen, kurz, und es wird daher immer ein sehr erheblicher Antheil des höher siedenden mit den Dämpfen des niedriger siedenden fortgerissen. Daraus erklärt sich, wa Fraktioniren aus Retorten so sehr langsam erfolgt. Um schneller zum Ziele zu g empfahl WÜRTZ (A. 93, 108) die Destillation in Kolben vorzunehmen und auf d eine mit zwei Kugeln versehene Röhre aufzusetzen, an welche eine seitliche Entwic röhre angelöthet ist. In den Kugeln condensirt sich die weniger flüchtige Subst fließt in den Kolben zurück. Eine sehr wesentliche Verbesserung an den WÜR Siederöhren brachte LINNEMANN (A. 160, 195) dadurch an, dass er in die Röhre 2 den Kugeln Stücke von Platindrahtnetz übereinander einführte. In diesen Platin condensiren sich die schwerer flüchtigen Antheile und bewirken eine förmliche F der Dämpfe. Das LINNEMANN'sche Siederohr wirkt ganz wie die Columnen-Appa der Spiritus-Rectification.

Der einzige Uebelstand an den LINNEMANN'schen Röhren war, dass die flüchtigen Antheile nicht rasch genug in das Siedefäß zurückfließen konnten u auf den Platinnetzen ansammelten. Von Zeit zu Zeit musste daher die Destillation brochen werden, um das Condensirte zurückfließen zu lassen. Durch Anbringen seitlichen Abflussrohres beseitigte GLINSKY (Z. 6, 312) diesen Uebelstand. In dem rohr ist ein capillar ausgezogenes Röhrchen eingeschmolzen (Fig. 32).

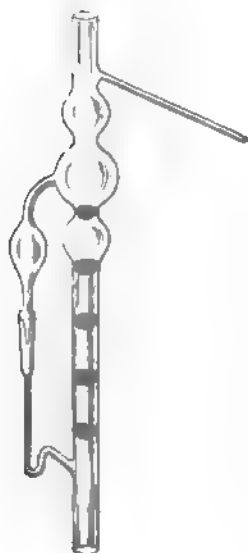


Fig. 32.

Für Flüssigkeiten, die unter 150° siedend, ist das G sche Siederohr 40–50 cm lang und 1,2–2 cm breit. hält 5–6 Platinnäpfchen, und die capillare Öffnung tenrohr hat $\frac{1}{4}$ 1 mm im Durchmesser. – Für hö dende Körper ist die Röhre entsprechend kleiner.

Die GLINSKY'schen Siederöhren sind zur frakt Destillation vorzüglich geeignet und kürzen das Gesc Fraktionirens ganz bedeutend ab.

Nach dem gleichen Princip wie die GLINSKY'sche röhren sind auch jene von HENNINGER und LE BEL (B. construiert.

Für Arbeiten in größerem Maßstabe eignet sich parat von WARREN (A. Spl. 4, 52). In demselben s die Dämpfe aus dem Siedefäß zunächst in ein Sch rohr, das sich in einem Kühlgefäß befindet, und dann den Kühler und in die Vorlage. Im Schlangenrohr con sich die höher siedenden Dämpfe und fließen in da gefäß zurück. Das Kühlfaß wird mit Wasser oder füllt und kann auf beliebige Temperaturen erhitzt. Man hat es dadurch in seiner Gewalt, durch das Kü nur Dämpfe von einer bestimmten Flüchtigkeit dur zu lassen.

Damit die condensirten Dämpfe aus dem Schlan bequem in das Siedefäß zurückfließen können, en PIERRE und PUCHOT (A. 163, 255), die Verbindu zwischen Schlangenrohr und Siedefäß in zwei A theilen: der obere weitere Arm dient für den Dampf, de engere für die rückfließende Flüssigkeit.

Um das beim Sieden lästige Stößen zu vermeiden man nach H. MÜLLER (J. 1869, 67) etwas Natriumamalgam oder (für saure keiten) Natriumzinn in das Siedefäß. Auch kann man während der Destillatio

es auf den Boden des Siedegefäßes reichendes, capillar ausgezogenes Rohr Gase (Luft, Wasserstoff, Kohlensäure) einleiten. — BUTLEROW empfiehlt gepulverten Talk in das Siedegefäß zu streuen.

Theorie der fraktionirten Destillation: DOSSIOS, *Vierteljahrsschrift der Züricher naturforschenden Gesellschaft*, 13, (1867); WANKLYN, *J.* 1873, 31.

Unterwirft man ein Gemenge zweier Flüssigkeiten, die in jedem Verhältniss mit einander mischbar sind, der Destillation, so ist das Verhältniss, in welchem die Gemengtheile destilliren, nicht allein von ihrem Gewichtsverhältniss in der Mischung und von der Tension ihres Dampfes bei dem Siedepunkte derselben abhängig, sondern auch von der Adhäsion der Flüssigkeiten zu einander und der Dampfdichte der einzelnen Bestandtheile (WANKLYN, *A.* 128, 328; BERTHELOT, *A.* 128, 321). Werden gleiche Gewichtsmengen zweier Substanzen destillirt, so wird die übergelassene Menge für jeden Bestandtheil gefunden durch Multiplikation der Tension seines Dampfes, bei dem Siedepunkte der Mischung, mit der Dampfdichte. Daher kann es kommen, dass bei der Destillation zweier verbunden flüchtiger Substanzen die weniger flüchtige Substanz rascher überdestillirt, als die flüchtigere. Aus einem Gemisch gleicher Gewichte Holzgeist (Siedep.: 66°) und Jodäthyl (Siedep.: 72°) wird ein Destillat erhalten, in welchem anderthalbmal mehr Jodäthyl als Holzgeist enthalten ist (WANKLYN). Ein Gemisch von 91 Thln. Schwefelkohlenstoff (Siedep.: 48°) und 9 Thln. Alkohol (Siedep.: 78°) verhält sich wie ein homogenes Gemisch: es siedet constant bei 43 - 44° und behält bei der Destillation die gleiche Zusammensetzung.

Hierher gehören noch folgende Thatsachen: 1. Aus einem nahezu absoluten Alkohole geht bei der Destillation zunächst ein Theil des weniger flüchtigen Wassers über (SOUTHERN, *A.* 30, 300).

2. Aus einem Gemisch von Aethylamin, Diäthylamin, Triäthylamin, in welchem Letzteres nicht sehr vorwiegt, destillirt zuerst das am schwersten flüchtige Triäthylamin über.

Aus der Thatsache, dass die Dampfdichte des Wassers klein, jene vieler hochsiedenden ätherischen Oele und festen Körper (Naphtalin u. a.) sehr hoch ist, erklärt sich auch die bekannte Erscheinung, dass ätherische Oele, Naphtalin etc. sich leicht mit den Wasserdämpfen verflüchtigen.

Ein Gemisch aquivalenter Mengen Aethylenbromid $C_2H_4Br_2$ (Siedep.: 131.6°) und Pyrenbromid $C_{16}H_8Br_2$ (Siedep.: 141.6°) siedet constant bei 131° und lässt sich nicht durch Destillation trennen (BAUER, *A. Spl.* 1, 250).

Ein Gemisch zweier nicht mischbarer Flüssigkeiten zeigt bei der Destillation einen Siedepunkt, der niedriger ist als jener der flüchtigeren Substanz. Ein Gemenge von Schwefelkohlenstoff CS_2 (Siedep.: 47°) und Wasser siedet bei 43° (KUNDT, *J.* 1870, 19). Ein Gemenge von Wasser und Isoamylalkohol (Siedep.: 135°) siedet constant bei 96°, geht aber im beständigen Verhältniss von 2 Vol. Wasser auf 3 Vol. Isoamylalkohol über (MILLER, PICHOT, *J.* 1871, 39). Ein Gemenge von Wasser und Isobutyljodid (Siedep.: 122°) siedet constant bei 96° und liefert ein Destillat, in welchem sich jederzeit auf 2 Vol. Wasser 79 Vol. Isobutyljodid finden (PIERRE, *J.* 1872, 38). Das Gemenge von Wasser und Isobutylalkohol siedet bei 90.5°, und im Destillate befinden sich auf 1 Vol. Wasser 5 Vol. Isobutylalkohol. Wasser und Normalbutylalkohol siedet bei 93° und liefern ein Destillat mit 2 Vol. Butylalkohol auf 1 Vol. Wasser (FRZ, *B.* 11, 12).

Erweiterung des unregelmässigen Siedens übereinander geschichteter Flüssigkeiten: GAYLARD, *J.* 1878, 37.

NAUMANN hat ähnliche Beobachtungen auf eine größere Zahl von Verbindungen angewandt (Wasser einerseits mit Chlorkohlenstoff CCl_4 , Naphtalin, Nitrobenzol, Bromäthyl, Benzoesäure-Aether) und gefunden, dass allgemein der constante Siedepunkt des Gemenges niedriger liegt als jener des flüchtigsten Bestandtheiles, und dass das Mengenverhältniss der überdestillirenden Bestandtheile ein constantes ist (*B.* 10, 1421, 1819, 2016). Dieses Mengenverhältniss ist gleich dem Verhältniss der Dampfspannungen der beiden Bestandtheile bei der im Dampfgemenge gemessenen Siedetemperatur (NAUMANN, *B.* 10, 3200).

Berechnet g das Gewicht des einen Bestandtheils des Destillats, m sein Molekulargewicht und p seine Dampfspannung bei der Siedetemperatur t des Gemenges unter dem Barometerstande b ; ferner G das Gewicht des anderen Bestandtheiles im Destillat, M sein Molekulargewicht und P seine Dampfspannung bei t'' und b mm, so ist

$$\frac{p}{P} = \frac{\frac{g}{m}}{\frac{G}{M}}$$

Wenn das Molekulargewicht (m) des einen Körpers bekannt, so lässt sich das Molekulargewicht M des anderen Körpers berechnen. Es ist

$$M = \frac{m \cdot G \cdot p}{g \cdot P}.$$

Es ist also möglich, durch eine bloße Destillation, das Molekulargewicht festzustellen. Am bequemsten ist es, die Destillation durch eingeleiteten Wasserdampf zu bewirken; dann ist $m = 18$. Man bestimmt die Gewichte der beiden über Körper und notirt die Temperatur der übergehenden Dämpfe, sowie den Barometerstand.

Beispiel. Bei der Destillation von Naphtalin im Dampfstrom gingen bei 98,2° und 733 mm (corr.) über: 49,4 g Wasser und 8,9 g Naphtalin. Da $P = b - p$ ist man: Tension des Wasserdampfes bei 98,2° = 712,4 mm; also Tension des Naphtaldampfes = 733 - 712,4 = 20,6 mm. Das Molekulargewicht des Naphtalins ist

$$M = \frac{18 \cdot 8,9 \cdot 712,4}{49,4 \cdot 20,6} = 113 \quad (\text{ber.} = 128).$$

Die wässrigen Lösungen der Alkohole $C_nH_{2n+2}O$ folgen bei der Destillation dem Gesetz $\frac{\alpha}{\varepsilon} = m \cdot \frac{a}{a+e}$, wo a und e die Volume von Alkohol und Wasser in der hitzenden Flüssigkeit, α und ε die gleichen Volume in dem Destillat bezeichnen (LAUX, J. 1878, 38). m wächst mit dem Molekulargewicht des Alkohols. — Für Essigsäure und Essigsäure gilt die Formel $\frac{\alpha}{\varepsilon} = m \cdot \frac{a}{e}$. In verdünnten und concentrirten Lösungen finden Abweichungen vom Gesetz statt.

Dampftensionen homologer Verbindungen. LANDOLT (A. Spl. 6, 139) best. Dampftension der homologen Säuren $C_nH_{2n+2}O_2$. Aus seinen Versuchen folgert MANN (J. 1877, 58), dass, wenn man von Temperaturen ausgeht, die gleichen Spannungen angehören, die Temperaturdifferenzen, welche gleichen Druckdifferenzen entsprechen, arithmetische Reihe bilden, in der Weise, dass die Siedepunktdifferenz mit der bei welchem die Siedepunkte bestimmt werden, wächst.

Dampftension halogensubstituierter Aethane: STAEDL, B. 13, 839

Schmelzpunkt.

Bestimmung des Schmelzpunktes. 1) Man zieht eine Glasröhre fadenförmig aus und saugt geschmolzene Substanz in das ausgezogene Ende ein. Bei hochschmelzenden Substanzen rasch Erstarren ein, und man führt dann mäßiger die Substanz in den weiteren Theil der Röhre ein, und bewirkt durch Klopfen Schmelzen, dass die Substanz in das ausgezogene Ende der Röhre gelangt. Die ausgezogene Röhre wird nun zugeschmolzen und die Substanz in ein mit Wasser oder Paraffin gefülltes Gläschen, in welches ein Thermometer taucht, gegeben, bis Schmelzung eintritt.

Zuweilen erstarrt die in das Capillarrohr geschmolzene Substanz nur sehr langsam. In diesem Fall berührt man den flüssigen Faden der Substanz mit einem Platindraht, der vorher in der Substanz eingetaucht gewesen ist. Statt des geraden Substanzrohres benutzt PICCARD ein U-förmig gebogenes Rohr. In den einen Schenkel desselben bringt er die Substanz, schmilzt diese, so dass sie die capillare Spitze des Rohres schließt (bei a — Fig. 33). Dann wird der andere Schenkel abgeschmolzen und die Substanz in b eingeschmolzen. Die in b eingeschmolzene Luft treibt im Verlauf des Schmelzens die Substanz mit Gewalt nach a. (Das capillare Rohr c bleibt oben offen). So giebt man in b zur Substanz einen Quecksilber.

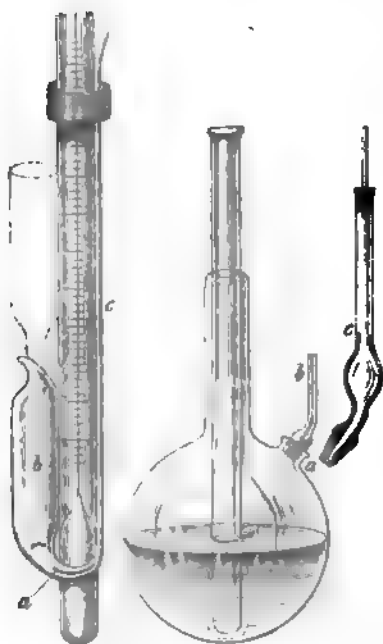


Fig. 33.

Fig. 34.

Für hochschmelzende Körper empfehlen ANSCHÜTZ und SCHULTZ (B. 10, 1) mit der Substanz gefüllte Capillarrohr in ein Probeglas zu bringen, welche

n eingelöthet ist (Fig. 34). Das Kölbchen wird mit Schwefelsäure gefüllt, und auf den des Probeglasses etwas Asbest gelegt. Das Thermometer kommt in das Probeglas. Alldem Gebrauche verschleißt man das Kölbchen durch ein Chlorcalciumrohr c. KOPP (B. 5, 645) bringt die zu schmelzende Substanz direkt auf, in einem Becherglas befindliches, Quecksilber und bedeckt sie mit einem Trichterchen.

WE (Fr. 11, 211) taucht einen Platindraht in die geschmolzene Substanz und bringt mit Substanz überzogenen, Draht in ein Quecksilberbad. Der Draht ist mit dem einen galvanischen Elementes verbunden, während der andere Pol mit dem Quecksilber verbunden ist. Andererseits stehen Draht und Quecksilber mit einer Läutglocke in Verbindung. Man erhitzt das Quecksilber und beobachtet seine Temperatur durch ein in das Quecksilber gesetztes Thermometer. Sobald die Substanz schmilzt, wird die galvanische Verbindung hergestellt und ertönt die Glocke. — WOLFF (Fr. 15, 472) erhielt sehr übereinstimmende Resultate mit dem Apparate von LÖWE, unter Anwendung eines bogenförmig gebogenen dünnen Platindrahtes.

Bestimmung des Schmelzpunktes von sehr niedrig schmelzenden Körpern. GAUTHIER, A. ch. [4] 17, 173.

Schmelzpunkt der Fette. Der Werth von Fettwaaren (Stearin, Paraffin, Talg etc.) wird sehr oft durch den Schmelzpunkt bedingt. Die käuflichen festen Fette sind meist unregelmäßig und zeigen einen sehr unregelmäßigen Schmelzpunkt. RÜDORFF räth deshalb, nicht den Schmelzpunkt, sondern den Erstarrungspunkt zu bestimmen (J. 1870, 49; 1872, 100; KIMMEL, J. 1871, 25). — Schmelzpunktsbestimmung bei Fetten: REDWOOD, Fr. 17, 510. Bei Körpern, die sich wie salzsaures Terpentinöl $C_{10}H_{16}.HCl$ beim Schmelzen zersetzen ($C_{10}H_{16}.HCl$ verliert dabei HCl), bestimmte RIBAN (Bl. 24, 14) den Schmelzpunkt dadurch, dass er die Substanz in ein geschlossenes und mit Salzsäuregas gefülltes Röhrchen einschloss.

Regelmäßigkeiten bei Schmelzpunkten. 1. Bei homologen Gliedern von gleicher Struktur (bei Lagerung der Kohlenstoffatome) steigt und fällt abwechselnd der Schmelzpunkt. Körper mit ungerader Anzahl von Kohlenstoffatomen haben den niedrigeren Schmelzpunkt. (BAEYER, B. 10, 1286).

| Normale Säuren | Schmelzpunkt | Normale Säuren | Schmelzpunkt |
|-----------------------------|-------------------|-----------------------------|--------------|
| CH_3O_2 | 2° | $C_4H_9O_4$ | 180° |
| $C_2H_5O_2$ | 17 | $C_5H_{11}O_4$ | 97 |
| $C_3H_7O_2$ | bei — 21° flüssig | $C_6H_{13}O_4$ | 148 |
| $C_4H_9O_2$ | 0 | $C_7H_{15}O_4$ | 103 |
| $C_5H_{11}O_2$ | bei — 16° flüssig | $C_8H_{17}O_4$ | 140 |
| $C_6H_{13}O_2$ | — 2 | $C_9H_{19}O_4$ | 106 |
| $C_7H_{15}O_2$ | — 10,5 | $C_{10}H_{21}O_4$ | 127 |
| $C_8H_{17}O_2$ | + 16 | $C_{11}H_{23}O_4$ | 108 |
| $C_9H_{19}O_2$ | + 12 | | |
| $C_{10}H_{21}O_2$ | + 30 | | |
| $C_{11}H_{23}O_2$ | + 62 | | |
| $C_{12}H_{25}O_2$ | + 59,9 | | |
| $C_{13}H_{27}O_2$ | + 69,2 | | |

Bei isomeren Körpern steigt der Schmelzpunkt je mehr Methylgruppen (CH_3) im Molekül enthalten sind (MARKOWNIKOW, A. 182, 340).

Säuren $C_5H_8O_4$.

| | Schmelzpunkt |
|-------------------------|--------------|
| $CH_3CH_2CH_2CO_2H$ | 97,5° |
| $CH_3CH(CH_3)CO_2H$ | |
| $CH_3CH_2CH(CH_3)CO_2H$ | 112 |
| $CH_3CH_2CH_2CH_2CO_2H$ | 111,5 |
| $(CH_3)_3C(CO_2H)_2$ | 170 |

Die obigen Regelmäßigkeiten sind bis jetzt nur an den aufgeführten Beispielen nachgewiesen.

2. Von den isomeren Körpern der aromatischen Reihe haben die Derivate der Paraiso die höchsten Schmelzpunkt.

| | Para | Meta | Ortho |
|--------------------------------|-------------------|-----------------------------|-------|
| $C_6H_4Br_2$ | 89° | bei — 26° flüssig | — 1° |
| $C_6H_4(NO_2)_2$ | 171—172 | 87 | 117,9 |
| $C_6H_4Br.NH_2$ | 63 | 18 | 31 |
| C_6H_4ClOH | 37 | 28 | 7 |
| $C_6H_4(NO_2).CO_2H$ | 238 | 141 | 147 |

Schmelzpunkte der Azoderivate: SCHMIDT, SCHULTZ, *B.* 12, 486; — Schmelzpunkte der Amide von substituirten Benzolsulfonsäuren: LENZ, *B.* 12, 582.

Im Allgemeinen sind bisher Regelmäßigkeiten bei Schmelzpunkten nicht so häufig und allgemein beobachtet worden, wie bei Siedepunkten. Dafür giebt die Bestimmung des Schmelzpunktes, wozu nur sehr wenig Substanz erforderlich, ein höchst empfindliches Mittel ab, um die Reinheit von Substanzen zu prüfen. Durch die Gegenwart geringer Quantitäten von Beimengungen wird der Schmelzpunkt erheblich erniedrigt. Namentlich in der aromatischen Reihe findet diese Erscheinung ganz allgemein statt. Sie wurde zuerst an der Benzoësäure nachgewiesen (FITTIG, *A.* 120, 2; BEILSTEIN, REICHENBACH, *A.* 132, 318). Es genügt, die Benzoësäure mit so wenig Chlorbenzoësäure, Nitrobenzoësäure etc. zu versetzen, dass diese Beimengungen durch Elementar-Analyse kaum nachzuweisen sind, um den Schmelzpunkt der Benzoësäure mehrere Grade zu erniedrigen. — Eine sehr auffallende Erniedrigung des Schmelzpunktes zeigt ein Gemisch gleicher Theile *p*-Oxybenzoësäure (Schmelzp.: 210°) und *m*-Oxybenzoësäure (Schmelzp.: 200°): dasselbe schmilzt bei 143—152° (L. LIEBERMANN, *B.* 10, 103).

Ausdehnung homologer Flüssigkeiten.

Kennt man für eine Flüssigkeit die Dichte bei 0° (D_0) und die Ausdehnung derselben $[V_t = 1 + (at + bt^2 + ct^3 + \dots) V_0]$, so ist der Ausdehnungscoefficient bei der Temperatur

$$\beta_t = -D_0 \cdot \frac{(a + 2bt + 3ct^2 + \dots)}{(1 + at + bt^2 + ct^3 + \dots)^2}.$$

Bei geringer GröÙe von t wird annähernd

$$\beta_t = -D_0 [a + 2(b - a^2)t + 3(c + a^3 - 2ab)t^2] \dots$$

Oder kennt man die Dichten D_1 und D_2 bei den Temperaturen t_1 und t_2 , so ist der Ausdehnungscoefficient bei der Temperatur $\frac{t_1 + t_2}{2}$:

$$\frac{\beta_{t_1+t_2}}{2} = \frac{D_1 - D_2}{t_1 - t_2}.$$

Nach obigen Formeln berechnete MENDELEJEV (*A.* 114, 165) die Ausdehnungscoefficienten und fand, dass in homologen Reihen mit zunehmendem Molekulargewicht der Ausdehnungscoefficient abnimmt.

| Säuren (bei 20°) | Alkohole (bei 20°) | Jodüre (bei 0°) |
|---|---|---|
| CH_3O_2 $\beta_{20} = -0,001\ 204$ | CH_3O $\beta_{20} = -0,000\ 923$ | CH_3J $\beta_0 = -0,002\ 6$ |
| $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ $= -0,001\ 110$ | $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ $= -0,000\ 842$ | $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ $= -0,002\ 2$ |
| $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2$ $= -0,001\ 087$ | $\text{C}_3\text{H}_{12}\text{O}$ $= -0,000\ 802$ | $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{J}$ $= -0,001\ 4$ |
| $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2$ $= -0,001\ 019$ | | |
| $\text{C}_5\text{H}_{14}\text{O}_2$ $= -0,000\ 978$ | | |

In homologen Reihen sind die Produkte aus Ausdehnungscoefficient und Siedepunkt (vom absoluten Nullpunkt an gezählt) Multipla von Constanten (WIEBE, *B.* 12, 1763).

| | Mittlere Ausdehnung pro 1° | Siedepunkt vom absol. Nullpunkt an | Produkte |
|--|----------------------------|------------------------------------|---------------------------|
| Holzgeist CH_3O | 0,05000 | 341,3 | 17,06 = 8,5 × 2 |
| Weingeist $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ | 0,07143 | 353,3 | 25,26 = 8,5 × 3 |
| Fuselöl $\text{C}_3\text{H}_{12}\text{O}$ | 0,12500 | 406,8 | 50,8 = 8,5 × 6 |
| Ameisensäure CH_2O_2 | 0,04326 | 375 | 15,6 = 5,2 × 3 |
| Essigsäure $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ | 0,06828 | 392,3 | 26,2 = 5,2 × 5 |
| Buttersäure $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ | 0,10235 | 421 | 46,8 = 5,2 × 9 |

Bei den Alkoholen wird die Constante (8,5) mit der halben Anzahl der im Molekül enthaltenen Wasserstoffatome multiplicirt, bei den Säuren mit der um 1 vermehrte Anzahl der Wasserstoffatome.

Erstarrungswärme.

Ist die latente Wärme des Wassers bei 0° = 79,25 Cal. (REGNAULT), so ist die Erstarrungswärme der

| | |
|-------|---|
| | Ameisensäure bei + 7,5° = 57,38 Cal. |
| | Essigsäure bei + 16,5° = 43,66 „ |
| oder: | ein Molekül Ameisensäure (46) entwickelt beim Erstarren 2639 Cal. |
| | „ „ Essigsäure (60) „ „ „ 2618 „ |

(PETERSSON, *B.* 12, 1719).

Specifiche Wärme.

Als Molekularwärme eines Körpers bezeichnet man das Produkt aus Molekular-
heit und spezifischer Wärme. Es ist diejenige Wärmemenge, welche nöthig ist, um
Molekül eines Körpers um 1° zu erwärmen.
Für viele feste Körper lässt sich die Molekularwärme berechnen, wenn die Mole-
wärme von C = 1,8; H = 2,3; O = 3,8; S = 5,4 und die der übrigen Elemente = 6,4
n wird (KOPP, A. Spl. 3, 329).

| | Molekulargew. | Molekularwärme | Spec. Wärme |
|---|---------------|----------------|-----------------------|
| | | (ber.) | berechnet gefunden |
| tal in C ₁₀ H ₈ | 128 | 36,4 | 0,284 0,310 |
| rucker C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁ | 342 | 116,2 | 0,340 0,301 |
| ugensalz K ₄ Fe(CN) ₆ .3H ₂ O | 422,4 | 107,0 | 0,253 0,280 |
| ensäure C ₄ H ₈ O ₄ + H ₂ O | 168 | 53,6 | 0,319 0,319 |

Bei homologen Körpern steigt die Molekularwärme regelmäfsig:

| | Molekular- gewicht | Spec. Wärme gleicher Gewichte | Molekular- wärme | Diff. |
|--|-----------------------|----------------------------------|---------------------|----------|
| CH ₂ O | 32 | 0,645 | 20,64 | |
| C ₂ H ₄ O | 46 | 0,615 | 28,29 | 7,65 |
| C ₃ H ₆ O | 58 | 0,564 | 19,63 | 3 × 7,13 |
| CH ₂ O ₂ | 46 | 0,536 | 24,65 | |
| C ₂ H ₄ O ₂ | 60 | 0,509 | 30,54 | 5,89 |
| C ₃ H ₆ O ₂ | 88 | 0,503 | 44,26 | 2 × 6,86 |

Die obigen Bestimmungen rühren von KOPP her (A. 68, 179).
Nach BERTHELOT (J. 1856, 45) lässt sich die Molekularwärme einer Verbindung aus
der Componenten berechnen.

| | | |
|---|---|---------------------|
| Molekularwärme des Weingeistes C ₂ H ₆ O | = | 28,29 |
| „ der Essigsäure C ₂ H ₄ O ₂ | = | 30,54 |
| | | 58,83 |
| „ des Wassers H ₂ O | = | 18,00 |
| | | 40,83 (ber.) |
| „ des Essigäthers C ₄ H ₈ O ₂ | = | 43,65 (gef.: KOPP). |
| Molekularwärme von 2 Molek. Alkohol (2 C ₂ H ₆ O) | = | 2 × 28,29 = 56,58 |
| „ „ 1 „ Wasser H ₂ O | = | 18 |
| | | 38,58 |
| „ „ 1 „ Aether (C ₂ H ₅) ₂ O | = | 37,22 (gef.: KOPP). |

Wärmeabsorptionsvermögen von Flüssigkeiten: AYMONNET, B. 26, 535.
Wärmecapazität der Mischungen von Holzgeist und Wasser: LECHER, J. 1878, 72.

Lösungswärme.

Beim Mischen zweier Flüssigkeiten, die sich in jedem Verhältniss lösen und keine
neue auf einander üßern, tritt Wärmeabsorption ein (Experimentaluntersuchungen
Bussy, BIGNET, J. 1864, 62). — Beim Mischen von Weingeist mit seinen Homologen
um so mehr Wärme absorbiert, je höher das Molekulargewicht des Alkohols ist. Bei
mehratomigen Alkoholen ist die Wärmeabsorption bedeutender als bei den einatomigen
vgl. J. 1864, 67).
Beim Mischen von Alkoholen mit Wasser wird Wärme frei, und zwar mehr bei Holz-
geist (CH₂O) als bei Weingeist (FAVRE; vgl. J. 1860, 35).
Wärmeentwicklung beim Lösen von Chloral in Wasser: BERTHELOT, J. 1877, 124.

Neutralisationswärme (Wärmetönung).

Bei der Bildung der Kaliumsalze der Säuren C_nH_{2n}O₂ findet folgende Wärmeent-
wicklung statt (BERTHELOT, LUGNIN, J. 1875, 70):

| | | | | | |
|------------|---------------------|---|------------|-------|--------|
| ein Molek. | Ameisensäure | C ₁ H ₂ O ₂ | entwickelt | 13300 | Calor. |
| „ | Essigsäure | C ₂ H ₄ O ₂ | „ | 13400 | „ |
| „ | Buttersäure | C ₄ H ₈ O ₂ | „ | 14300 | „ |
| „ | Isobuttersäure | C ₄ H ₈ O ₂ | „ | 14300 | „ |
| „ | Isovaleriansäure | C ₅ H ₁₀ O ₂ | „ | 14450 | „ |
| „ | Trimethylessigsäure | C ₅ H ₁₀ O ₂ | „ | 13900 | „ |

Neutralisationswärme der Säuren $C_nH_{2n}O_2$ durch NH_3 , Natron, Baryt: BERTHELOT, *J.* 1875, 70.

Neutralisationswärme der Citronensäure: BERTHELOT, LUGININ, *J.* 1875, 68.

Bei der Neutralisation durch Natron entwickelt (wenn alles gelöst bleibt):

| | | | |
|--------------------------|--------------|---------------------|--------|
| ein Mol. Chloressigsäure | 14398 Calor. | ein Mol. Phenol | 7400 C |
| „ „ Trichloressigsäure | 14056 „ | „ „ m-Chlorphenol | 7820 |
| „ „ Amidoessigsäure | 2868 „ | „ „ m-Dichlorphenol | 9064 |
| „ „ Amidopropionsäure | 2467 „ | „ „ o-Nitrophenol | 9337 |
| „ „ Benzoësäure | 13500 „ | „ „ p-Nitrophenol | 8890 |
| „ „ m-Nitrobenzoësäure | 12804 „ | „ „ Trinitrophenol | 13800 |
| „ „ m-Amidobenzoësäure | 9270 „ | | |

bei der Neutralisation durch Salzsäure entwickelt:

| | | | |
|---------------------------|-------------|--------------------------|-------|
| ein Mol. Anilin C_6H_7N | 7442 Calor. | ein Mol. Amidoessigsäure | 967 C |
| „ „ o-Chloranilin | 6274 „ | „ „ Alanin | 896 |
| „ „ m-Chloranilin | 6606 „ | „ „ m-Amidobenzoësäure | 2753 |
| „ „ p-Chloranilin | 7179 „ | | |
| „ „ p-Nitroanilin | 1811 „ | | |
| „ „ p-Toluidin C_7H_9N | 7442 „ | | |

(LUGININ, *A. ch.* [5] 16, 250).

Beim Neutralisiren von nicht flüchtigen Basen, wie Triäthylsulfhydrat $S(C_2H_5)_3(OH)$ und Tetramethylumhydrat $N(CH_3)_4.OH$ mit Säuren wird ebenso Wärme entwickelt, wie beim Neutralisiren der äquivalenten Menge eines festen Alkalies. Flüchtige Basen der Fettreihe (wie Triäthylamin) entwickeln ebenso viel Wärme wie das Ammoniak (THOMSEN, *J. pr.* [2] 13, 246).

| ein Mol. | | entwickelt beim Neutralisiren | mit H_2SO_4 | HCl |
|-------------------------|---|-------------------------------|---------------|---------|
| ein Mol. Kali | | | 15645 | 13750 C |
| „ „ Triäthylsulfhydrat | „ | „ | 15350 | 13720 |
| „ „ Tetramethylumhydrat | „ | „ | 15505 | 13750 |
| „ „ Ammoniak | „ | „ | 14075 | 12270 |
| „ „ Triäthylamin | „ | „ | 14170 | 12520 |

Isomere Säuren (Buttersäure und Isobuttersäure — Isovaleriansäure und Trimethylacetessigsäure, — Isäthionsäure und Aethylschwefelsäure) entwickeln beim Neutralisiren gleiche Menge Wärme (BERTHELOT, *Bl.* 28, 535).

Beim Lösen von Alkoholen $C_nH_{2n+2}O$ in reiner Schwefelsäure (d. h. bei der Bildung von Aetherschwefelsäure) werden folgende Wärmemengen frei (BERTHELOT, *B.* 9, 355)

| | |
|-------------------------------|--------------|
| CH_3O | 13800 Calor. |
| C_2H_5O | 14700 „ |
| C_3H_7O { Propylalkohol | 15900 „ |
| { Isopropylalkohol | 17100 „ |
| C_4H_9O { Isobutylalkohol | 17600 „ |
| $C_5H_{11}O$ { Isoamylalkohol | 19500 „ |

Wärmeentwicklung beim Zerlegen von Säurechloriden oder Säurebromiden in Wasser: BERTHELOT, LUGININ, *J.* 1869, 126; LUGININ, *J.* 1875, 88.

Bildungswärme.

Bildungswärme von Kohlenwasserstoffen, Alkoholen, Aldehyden, Aetherarten: BERTHELOT, *Mécanique chimique* (Paris 1879), 1, 406.

Bildungswärme von Anilin, Pikolin, Furfurol, Glycerin etc.: RAMSAY, *B.* 12, 135.

Verbrennungswärme.

FAVRE und SILBERMANN (*J.* 1852, 19) haben für eine große Anzahl von organischen Substanzen die Wärmemengen bestimmt, welche beim Verbrennen gleicher Quantitäten derselben frei werden. Die Regelmäßigkeiten bei den Verbrennungswärmen sind besonders leicht wahrzunehmen, wenn man die Verbrennungswärmen von je einem Molekül einer Substanz mit einander vergleicht.

| Alkohole | ein Gew.-Theil | ein Molek. | Diff. |
|---------------------|-----------------|------------|--------------------|
| CH_3O | 5307 | 169824 | 160640 |
| C_2H_5O | 7184 | 330464 | 3×152643 |
| C_3H_7O | 8959 | 788392 | 11×162166 |
| C_4H_9O | 10629 | 2572218 | |

| Säuren | Verbrennungswärme für | | Diff. |
|-----------------------------|-----------------------|------------|--------------------|
| | ein Gew.-Theil. | ein Molek. | |
| $C_2H_4O_2$ | 3505 | 210300 | 2×143318 |
| $C_3H_6O_2$ | 5647 | 496936 | 159842 |
| $C_4H_8O_2$ | 6439 | 656778 | 11×157101 |
| $C_{10}H_{20}O_2$ | 9316 | 2384896 | 2×187219 |
| $C_{18}H_{36}O_2$ | 9716 | 2759334 | |

Isomere Körper

| | | |
|---|----------------|--------|
| $C_3H_6O_2$ $C_3H_6O_2 \cdot CH_3$: . . . | 5342 | 395308 |
| $C_3H_6O_2$ $CHO_2 \cdot C_2H_5$ | 5279 | 390646 |
| $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ | — | 481671 |
| $(CH_3)_2 \cdot CH(OH)$ | — | 479527 |
| $(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_2(OH)$ | — | 638558 |

(GIBBS, Z. 12, 132.)

Aus obigen Beobachtungen ergibt sich, dass:

1. in homologen Reihen die Verbrennungswärme ziemlich stetig wächst und zwar um 160000 Calor. für jede Zusammensetzungsdifferenz von CH_2 .
2. Isomere Körper haben gleiche Verbrennungswärmen.

BERTHELOT (A. ch. [3] 48, 341) zeigte, dass man die Verbrennungswärme von Verbindungen aus den Verbrennungswärmen ihrer Componenten berechnen kann. Verbinden Körper unter Austritt von Wasser, so ist die theoretische Verbrennungswärme des Salzes gleich der Summe der Verbrennungswärmen der beiden Körper. Für das austretende Wasser braucht keine Wärmemenge in Abzug gebracht zu werden, weil das Wasser selbst schon ein verbrannter Körper ist.

| | | | | | | |
|--|---|-------------|---|-------------|-------------------------|----------|
| C_2H_5O | + | $C_2H_4O_2$ | = | $C_4H_6O_2$ | + | H_2O . |
| Alkohol | | Essigsäure | | Essigäther | | |
| Verbrennungswärme von einem Mol. Alkohol | | | | 330 464 | | |
| " | " | " | " | Essigsäure | 210 300 | |
| " | " | " | " | Essigäther | $= 540 764$ (berechnet) | |
| " | " | " | " | | $= 553 784$ (gefunden) | |

Die Genauigkeit der 1852 von FAVRE und SILBERMANN ausgeführten Beobachtungen ist wiederholt angezweifelt worden, und es haben daher die Schlüsse, welche man aus den Versuchen jener Forscher ableiten zu können (NORDENSKIÖLD, J. 1858, 32; SILBERMANN (B. 1, 18 u. 84), nur wenig Interesse (THOMSEN, B. 2, 482).

Optische Eigenschaften.

I Brechungsvermögen. Bezeichnet n den Brechungscoefficienten und d die Dichte des flüssigen Körpers, so ist das spezifische Brechungsvermögen desselben $\frac{n-1}{d}$ (DALE, GLADSTONE, J. 1863, 98). Das Produkt aus spezifischem Brechungsvermögen und Molekulargewicht wird als Molekular-Brechungsvermögen („Refractoequivalent“) bezeichnet (LANDOLT, J. 1864, 103) und ist

$$= M \cdot \frac{(n-1)}{d}$$

Das Molekularbrechungsvermögen einer großen Anzahl von Verbindungen ist von LANDOLT (1862, 23; 1864, 102; A. Spl. 4, 1), HAAGEN (J. 1867, 100 und GLADSTONE (J. 1870, 1) ermittelt worden. (Das Brechungsvermögen wurde bei 20° ermittelt; da aber die Werte von n sich in derselben Weise mit der Temperatur ändern wie jene von d , so ist das Brechungsvermögen unabhängig von der Temperatur). Aus seinen Versuchen zieht LANDOLT folgende Schlüsse:

1. In homologen Reihen wächst das Molekularbrechungsvermögen constant um etwa 7,5.

| Alkohole | $M \cdot \frac{n-1}{d}$ | Diff. | Säuren | $M \cdot \frac{n-1}{d}$ | Diff. |
|------------------------|-------------------------|-------|--------------------------|-------------------------|-------|
| CH_3O | 13,17 | 7,53 | CH_3O_2 | 13,91 | 7,20 |
| C_2H_5O | 20,70 | 7,60 | $C_2H_5O_2$ | 21,11 | 7,46 |
| C_3H_7O | 28,30 | 7,81 | $C_3H_7O_2$ | 28,57 | 7,65 |
| C_4H_9O | 36,11 | 7,88 | $C_4H_9O_2$ | 36,22 | 7,83 |
| $C_5H_{11}O$ | 43,89 | | $C_5H_{11}O_2$ | 44,05 | 7,56 |
| | | | $C_6H_{13}O_2$ | 51,61 | 7,79 |
| | | | $C_7H_{15}O_2$ | 59,40 | |

2. Isomere Körper haben gleiches Molekularbrechungsvermögen (wurde au SCHRAUF, *J.* 1863, 98, sowie von DALE und GLADSTONE beobachtet).

| Isomere Körper | $C_6H_{12}O_2$ | $M \cdot \frac{n-1}{d}$ |
|-----------------------|--------------------|-------------------------|
| Capronsäure | $C_6H_{11}O.OH$ | 51,61 |
| Valeriansaures Methyl | $C_5H_9O_2.CH_3$ | 51,71 |
| Buttersaures Aethyl | $C_4H_7O_2.C_2H_5$ | 51,32 |
| Ameisensaures Amyl | $CHO_2.C_5H_{11}$ | 52,09 |

(Bestimmungen des Brechungsvermögens isomerer Aetherarten: PIERRE, *P.* *J.* 1873, 136.)

3. Die Thatsache, dass gleicher procentischer Zusammensetzung ein gleiches Brechungsvermögen entspricht, findet auch bei Gemengen (homologer) Substanzen statt. Ein Gemisch von 1 Mol. Essigsäure $C_2H_4O_2$ + 1 Mol. Buttersäure $C_4H_8O_2$ hat die gleiche Zusammensetzung wie Propionsäure $C_3H_6O_2$, und ebenso ist das Molekularbrechungsvermögen des Gemenges = 28,69, ebenso groß wie das der Propionsäure = 28,57. Ein Gemisch von 1 Mol. Essigsäure $C_2H_4O_2$ + 1 Mol. Holzgeist CH_4O hat die gleiche Zusammensetzung ($CH_4O + C_2H_4O_2 = C_3H_8O_3$) und das gleiche Molekularbrechungsvermögen wie Glycerin (= 34,32).

BERTHELOT zeigte (*A. ch.* [3] 48, 342), dass sich das Molekularbrechungsvermögen vieler Verbindungen aus jenem ihrer Componenten berechnen lässt.

| | |
|--|-------------|
| Molekularbrechungsvermögen von Alkohol C_2H_6O | = 20,70 |
| „ „ „ Ameisensäure CH_2O_2 | = 13,91 |
| | <hr/> 34,61 |
| „ „ „ Wasser | = — 5,96 |
| „ „ „ Ameisenäther $CHO_2.C_2H_5$ | = 28,65 be |
| | (= 29,18 be |

Refraktionsäquivalente der Elemente. Aus dem Molekularbrechungsvermögen verschiedener Substanzen lässt sich das (theoretische) Brechungsvermögen der Elemente („Refraktionsäquivalent“) in den Verbindungen berechnen. Dasselbe beträgt für

| | |
|----|--|
| C | = 5,0 (LANDOLT, <i>J.</i> 1864, 106; GLADSTONE, <i>J.</i> 1869, 173; HAAGEN, <i>J.</i> 1867, 100). |
| H | = 1,3 (LANDOLT; GLADSTONE; HAAGEN). |
| O | = 3,0 (LANDOLT; HAAGEN); 2,9 (GLADSTONE); |
| N | = 4,1 (GLADSTONE); |
| S | = 16,00 (GLADSTONE); 16,03 (HAAGEN). |
| Cl | = 9,9 (GLADSTONE); 9,8 (HAAGEN). |
| Br | = 15,3 (GLADSTONE, HAAGEN). |
| J | = 24,5 (GLADSTONE); 24,87 (HAAGEN). |
| P | = 18,3 (GLADSTONE); 14,93 (HAAGEN). |
| Ag | = 15,4 (GLADSTONE); 20,22 (HAAGEN). |
| Sb | = 24,5 (?) (GLADSTONE); 25,66 (HAAGEN). |
| Si | = 7,5 (?) (GLADSTONE); 7,90 (HAAGEN). |
| Sn | = 19,2 (?) (GLADSTONE); 19,89 (HAAGEN). |
| Na | = 4,8 (GLADSTONE); 4,89 (HAAGEN). |

GLADSTONE (*J.* 1869, 173) hat das Refraktionsäquivalent aller Elemente berechnet. Die Versuche von LANDOLT und HAAGEN beziehen sich auf die rothe Linie des Wasserstoffspectrums.

Das Molekularbrechungsvermögen einer Verbindung ist gleich der Summe der Refraktionsäquivalente ihrer Bestandtheile.

| | |
|-----------------------------------|-----------------------------------|
| Holzgeist | Essigsäure |
| C = 5 | C_2 = 10 |
| H_4 = 5,2 | H_4 = 5,2 |
| O = 3 | O_2 = 6 |
| <hr/> = 13,2 (ber.) = 13,2 (gef.) | <hr/> = 21,2 (ber.) = 21,1 (gef.) |

Nach den Versuchen von BRÜHL (*A.* 200, 139) ist nur die Molekularrefraktivität gesättigten Verbindungen unabhängig von der Gruppierung der Atome. Bei den gesättigten Körpern ist dieselbe größer als der aus der Summe der Atome berechnete und zwar beträgt der Ueberschuss zwei Einheiten für jede Doppelbindung des Kohlenstoffes (vgl. GLADSTONE, *J.* 1870, 166).

| | Gef. | Ber. | | Gef. | Ber. | | Gef. | Ber. |
|-------------------------|------|------|---------------------------|------|------|---|------|------|
| Cl_2 | 49,7 | 47,8 | C_6H_8 | 38,7 | 34,6 | C_6H_8 | 42,2 | 36,9 |
| $\text{H}_2(\text{OH})$ | 27,1 | 25,2 | C_6H_{10} | 46,0 | 42,1 | $\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$ | 49,8 | 43,5 |
| H_2O | 25,3 | 22,6 | | | | $\text{C}_6\text{H}_5(\text{NO}_2)$ | 52,6 | 46,8 |
| H_2Cl | 32,6 | 30,6 | | | | C_7H_8 | 50,1 | 44,3 |
| H_2O_2 | 35,1 | 33,0 | | | | $\text{C}_7\text{H}_7(\text{OH})$ | 53,2 | 47,2 |
| H_2 | 39,3 | 37,2 | | | | $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{C}_7\text{H}_6$ | 83,3 | 77,3 |
| Differenz (Mittel) | 2 | | | 4 | | | 6 | |

Die zur Berechnung benutzten Werthe sind $\text{C} = 4,86$; $\text{H} = 1,29$; $\text{O} = 2,90$; $\text{N} = 5,35$; $\text{Cl} = 9,53$.

Eine Ausnahme von obigem Gesetz machen einstweilen nur die Propargylverbindungen. In denselben kommt mehr wie eine Kohlenstoffdoppelbindung vor, und doch ist der Ueberschuss der gefundenen Molekularrefraction über die berechnete nur 1,8.

| | Gef. | Ber. |
|---|------|------|
| $\text{C}_3\text{H}_3(\text{OH})$ | 24,0 | 22,6 |
| $\text{C}_3\text{H}_3 \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$ | 39,5 | 37,5 |
| $\text{C}_3\text{H}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ | 39,7 | 37,8 |

Nach JANOWSKY (M. 1, 306) haben isomere Verbindungen keineswegs gleiche Brechungsexponenten. Diese sind z. B. (für die Linie D) für

| | |
|-----------------------|--------------------------|
| Buttersäure = 1,40220 | Isobuttersäure = 1,39670 |
| Chlortoluol = 1,52900 | Benzylchlorid = 1,53890 |

Die homologen Kohlenwasserstoffe $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ zeigen eine ungleiche Differenz der Brechungsexponenten. Diese sind bei 17° für

| | | | |
|--|-----------|---|----------|
| Paraffin C_6H_{14} | — 1,50300 | Mesitylen $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_3$ | — 1,4945 |
| Toluol $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)$ | — 1,49750 | Pseudocumol $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3$ | — 1,5006 |
| Xylol $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$ | — 1,49275 | Cymol $\text{C}_8\text{H}_8(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)$ | — 1,4915 |
| Ethylbenzol $\text{C}_6\text{H}_5(\text{C}_2\text{H}_5)$ | — 1,4978 | | |

Nach SCHRAUF (Z. 1867, 252) soll das (NEWTON'sche) Refractionsäquivalent $\left(\frac{n^2-1}{d}\right)$

proportional dem specifischen Volumen sein. Nach WÜLLNER (J. 1868, 111) findet bei Brechungsexponenten und Dichte keine strenge Proportionalität statt.

Anwendung des Brechungsvermögens in der quantitativen Analyse (VOLT, A. Spl. 4, 1).

Um das Gewichtsverhältniss, in welchem zwei Flüssigkeiten mit einander gemengt zu erkennen, braucht man nur das specifische Gewicht der Mischung, sowie ihren Brechungsexponenten (für die rothe Linie des Wasserstoffspectrums oder für die gelbe D-Linie) zu bestimmen. Als bekannt vorausgesetzt wird die Dichte und der Brechungsindex einer jeden Flüssigkeit.

Beispiel. Für Weingeist $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ ist $d = 0,8099$ und $n = 1,4076$, also $\frac{n^2-1}{d} = 0,5033$.

Fuselöl (Isamylalkohol) ist $d = 0,7975$ und $n = 1,3620$, also $\frac{n^2-1}{d} = 0,4539$.

Ein Gemisch von Weingeist und Fuselöl befaßt eine Dichte $d = 0,7997$ und einen Brechungsexponenten $n = 1,3666$, also $\frac{n^2-1}{d} = 0,4584$. Enthielt das Gemisch $x\%$ Wein-

und $y\%$ Fuselöl, so ist I. $0,4539x + 0,5033y = 100 \cdot 0,4584$ und II. $x + y = 100$, also $x = 90,9$ Thln. Weingeist (angewandt = 90,75), $y = 9,1$ „ Fuselöl (angewandt = 9,25).

In gleicher Weise lässt sich der Procentgehalt von wässrigem Alkohol berechnen etc. Brechungsverhältnisse von wässrigen Zuckerlösungen: OBERMAYER, J. 1870, 165.

Angehend von dem specifischen Brechungsvermögen der Elemente lässt sich, wie oben zeigte, auf optischem Wege eine Elementaranalyse ausführen. Man braucht für einen aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehenden Körper nur dessen Dichte und die Brechungsexponente für die drei Linien α, β, γ des Wasserstoffspectrums zu bestimmen. Sind letztere $n_\alpha, n_\beta, n_\gamma$ und die Dichte = d , so ist

$$100 \cdot \frac{n_\alpha^2 - 1}{d} = A; \quad 100 \cdot \frac{n_\beta^2 - 1}{d} = B; \quad 100 \cdot \frac{n_\gamma^2 - 1}{d} = C$$

der Procentgehalt an Kohlenstoff (x), Wasserstoff (y) und Sauerstoff (z):

$$\begin{aligned} 0,42205x + 1,30160y + 0,17280z &= A \\ 0,43093x + 1,31610y + 0,17596z &= B \\ 0,43738x + 1,31930y + 0,17703z &= C. \end{aligned}$$

In diesen Gleichungen ist 0,42205 das spec. Brechungsvermögen des Kohlenstoffes $\frac{n_\alpha - 1}{d}$ für die rothe Linie α , 0,43093 dasjenige für die rothe Linie β etc.

Brechungsindices von Gasen und Dämpfen: MASCART, *J.* 1878, 165.

II. Circularpolarisation (Drehungsvermögen). *Literatur*: LANDOLT, *Das optische Drehungsvermögen organischer Substanzen*. Braunschweig, 1879. — Die Körper, welche die Polarisationssebene des Lichtes drehen, lassen sich in zwei Klassen theilen:

1. Körper, welche nur in krystallisirter Form das Vermögen besitzen, die Polarisationsebene zu drehen und diese Eigenschaft völlig verlieren, sowie sie in den amorphen Zustand (durch Lösung oder Schmelzung) übergeführt werden.

Beispiele: Benzil $C_{14}H_{10}O_2$ (DESCLOIXAUX, *J.* 1870, 188), essigsaures Uranoxyd-Natron (MARBACH, *J.* 1855, 145).

2. Körper, welche im flüssigen oder überhaupt amorphen Zustande Drehungsvermögen zeigen. Die Substanzen dieser Klasse sind sämmtlich Kohlenstoffverbindungen (Zuckerarten, Pflanzensäuren, ätherische Oele etc.). Krystallisirte Körper, wie Rohrzucker und Weinsäure, zeigen im krystallisirten Zustande keine Drehung, wohl aber, wenn sie geschmolzen und in Platten ausgegossen werden.

3. Es sind bis jetzt nur zwei Substanzen bekannt (Strychninsulfat und Amylamin-Alaun), welche sowohl im krystallisirten wie gelösten Zustande Drehungsvermögen besitzen.

Bei den Körpern der ersten Klasse verschwindet das Drehungsvermögen durch Auflösen oder Schmelzen und ist daher nur durch die krystallinische Structur bedingt. Es ist eine rein physikalische Erscheinung.

Die Körper der zweiten Klasse drehen im flüssigen Zustande. Am Terpentinöl, Campher u. a. hat GERNEZ (1864) nachgewiesen, dass sie ihr ursprüngliches Drehungsvermögen auch im Dampfzustande behalten. Dasselbe kommt daher dem einzelnen Moleküle zu, hängt also ab von der Anordnung der Atome und gehört dadurch in das Gebiet der Chemie.

Die optisch verschiedenen Modifikationen eines Körpers zeigen häufig gewisse Abweichungen, namentlich im Verhalten zu anderen activen Substanzen. Die Traubensäure enthält Krystallwasser, ihr Kalksalz ist erheblich schwerer löslich als das Kalksalz der meren Weinsäure, die ohnedies ohne Krystallwasser krystallisirt. Die rechtsdrehende Weinsäure liefert mit (activem) Asparagin eine krystallisirende Verbindung, die Linkweinsäure nicht (PASTEUR, *J.* 1853, 417). An den krystallisirbaren activen Substanzen beobachtet man meist das Auftreten von nicht congruenten hemiëdrischen Flächen. Doch giebt es auch inactive Substanzen, an deren Krystallen nicht congruente Hemiëdrie beobachtet wurde.

LE BEL hat zuerst (*Bl.* 22, 337) darauf aufmerksam gemacht, dass in den optisch activen Substanzen ein Kohlenstoffatom enthalten ist, das mit vier verschiedenen Radikalen verbunden ist. Zu dem gleichen Resultat kam VAN'T HOFF („*Die Lagerung der Atome im Raume*“, Braunschweig, 1877), und er bezeichnet dergleichen Kohlenstoffatom als asymmetrische. Denkt man sich das Kohlenstoffatom in der Mitte eines Tetraëders und die vier Radikale an den Ecken des Tetraëders, so wird infolge ungleichartiger Anziehung jedes der Radikale in einem anderen Abstände vom Kohlenstoff sich befinden. Daraus resultirt ein irreguläres Tetraëder, welches in zwei enantiomorphen Formen auftreten kann. Ein asymmetrisches Kohlenstoffatom lässt das Auftreten optischer Activität erwarten, wobei zwei Modifikationen mit entgegengesetztem Drehungsvermögen von gleicher Stärke auftreten können. Bei Substanzen, welche, wie die Weinsäure, zwei asymmetrische Kohlenstoffatome enthalten, und deren Molekül aus zwei gleich zusammengesetzten Atomgruppen besteht, wird, je nachdem diese letzteren gleiches oder entgegengesetztes Drehungsvermögen haben, außer einer rechts und links activen Modifikation noch eine inactive, folge intramolekularer Compensation, möglich sein (VAN'T HOFF).

Aus der Uebersicht der activen Körper (LANDOLT, *Drehungsvermögen* p. 25) ergiebt sich, dass

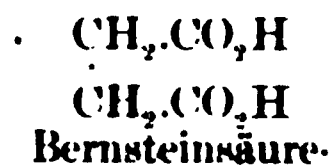
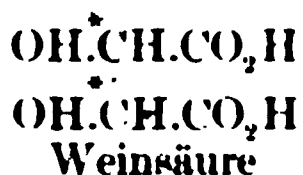
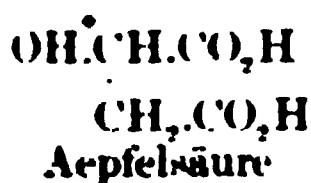
1. alle activen Substanzen ein oder mehrere asymmetrische Kohlenstoffatome enthalten.

2. Körper, welchen asymmetrische Kohlenstoffatome fehlen, kein Drehungsvermögen zeigen.

3. Es giebt inactive Körper mit asymmetrischen Kohlenstoffatomen (Methyläthylcarbinol, Aethomethoxalsäure . . .).

Die durch directe Synthese aus inactivem Material erhaltenen Körper sind inactive. Die natürlich vorkommende Aepfelsäure ist activ, die aus inactiver Bernsteinsäure bereitete Aepfelsäure ist inactive.

Die Derivate eines activen Körpers bleiben activ, so lange der Kohlenstoff asymmetrisch bleibt. Die Salze, Aether, Amide etc. einer activen Säure behalten daher ihr Drehungsvermögen. Geht aber durch eine tiefere Reaction die Asymmetrie verloren, so ist der Körper auf, activ zu sein. Aepfelsäure und Weinsäure sind activ:



nimmt man (durch HJ) der Aepfelsäure oder Weinsäure den Sauerstoff der Gruppe CO_2H , so entsteht aus beiden inactive Bernsteinsäure.

Eine Umwandlung activer Körper in isomere inactive findet häufig bei Einwirkung der Temperatur statt. Rechtsdrehende Weinsäure geht beim Erhitzen mit etwas Wasser (160°) wesentlich in inactive nicht zerlegbare Traubensäure über.

Specificsches Drehungsvermögen. Bezeichnet

α = den für einen bestimmten Strahl beobachteten Ablenkungswinkel,

l = die Länge der angewandten Flüssigkeitssäule in Decimetern,

d = die Dichte der drehenden Flüssigkeit,

p = die Gewichtsmenge activer Substanz in 100 Gewichtstheilen Lösung (der Procentgehalt),

c = $p \cdot d$ = die Anzahl Gramme activer Substanz in 100 cem Lösung (die Concentration),

ist das spezifische Drehungsvermögen $[\alpha] = \frac{100 \alpha}{l \cdot p \cdot d}$.

Mit Erhöhung der Temperatur nimmt das spezifische Drehungsvermögen meist ab, es giebt es Substanzen (wie Weinsäure), bei denen das Drehungsvermögen mit der Temperatur zunimmt.

Die spezifische Rotation gelöster activer Körper hängt ab von der Natur und der Menge des Lösungsmittels (OUDEMANS, A. 166, 65). Die meisten activen Substanzen zeigen mit steigendem Procentgehalt an Lösungsmittel eine Vermehrung der spezifischen Rotation.

Bezeichnet q die Gewichtsmenge inactiver Flüssigkeit in 100 Gewichtstheilen Lösung,

ist $[\alpha] = A + B \cdot q + C \cdot q^2$.

Um die Constanten und damit die wahre spezifische Rotation zu ermitteln, stellt man her drei verschiedene, nicht zu verdünnte Lösungen (für jedes Lösungsmittel) her und beobachtet das Drehungsvermögen für einen bestimmten Strahl. (Benutzt man gelbes Natriumlicht, entsprechend der FRAUNHOFER'schen Linie D, so wird das spezifische Drehungsvermögen durch $[\alpha]_D$ bezeichnet.) Wird nun die Relation zwischen $[\alpha]$ und q graphisch ausgedrückt, und liegen die drei Punkte auf einer geraden Linie, so genügt der Ausdruck $[\alpha] = A + B \cdot q$. Liegt aber der mittlere Punkt höher oder tiefer als die beiden anderen, so hat man noch eine Anzahl weiterer Lösungen zu prüfen und dann die Curve nach der Formel $[\alpha] = A + B \cdot q + C \cdot q^2$ zu berechnen. Indem man $q = 0$ setzt, erhält man den Werth von A , d. h. die spezifische Rotation der reinen Substanz. Die Versuche sind mit mehreren Lösungsmitteln auszuführen und daraus das Mittel der für A erhaltenen Werthe zu nehmen (LANDOLT, A. 189, 331).

Die spezifische Drehung, welche ein activer Körper in einer Lösung von gegebener Zusammensetzung besitzt, ist eine constante GröÙe und kann als charakteristisches Merkmal der Substanz dienen. Damit aber die Angaben von $[\alpha]$ diesen Werth haben, ist einmal anzugeben: 1. auf welchen Lichtstrahl sich die Drehung bezieht, - 2. die Natur und Zusammensetzung des Lösungsmittels, - 3. die Menge activer Substanz in 100 Gewichtstheilen Lösung (p = Procentgehalt) oder die Anzahl Gramme in 100 cem (c = Concentration), - 4. die Temperatur, bei welcher sowohl das Drehungsvermögen wie die Dichte oder das Volumen der Lösung ermittelt wurde, - 5. die Drehungsrichtung rechts: +; links: -).

Sehr auffallend ist, dass gewisse active Substanzen ein entgegengesetztes Drehungsvermögen zeigen, je nach dem Lösungsmittel. Asparagin und Asparaginsäure sind in wässrigen Flüssigkeiten linksdrehend, in sauren Lösungen dagegen rechtsdrehend. Das bedeutende Rotationsvermögen (nach links) des Mannites, in wässriger Lösung, wird zerstört durch Zusatz von Alkalien (NaOH , KHO , MgO , BaO); bei Gegenwart von NH_3 oder Alkalisalzen (NaCl , Na_2SO_4 , Borax) tritt Rechtsdrehung ein.

Einfluss der Säuren auf das Drehungsvermögen der China-Alkaloide: OUDEMANS, L 152, 51; 197, 66 u. 69.

Optische Analyse eines Gemisches von China-Alkaloïden: HESSE, A. 182, 146; OTTMANN, A. 182, 63 u. 65.

Molekulardrehungsvermögen. Bezeichnet P = das Molekulargewicht eines Körpers so ist nach KRECKE (*J. pr.* [2], 5, 6) das Molekulardrehungsvermögen

$$[M] = \frac{P \cdot [\alpha]}{100}$$

Es drückt den Drehungswinkel aus, den eine gleiche Anzahl in der Volumeneinheit enthaltenen Moleküle bewirkt, wenn der Strahl durch eine 1 mm dicke Schicht derselben hindurchgeht.

Die Beziehungen zwischen Rotationsvermögen und chemischer Zusammensetzung bei activen Substanzen (KRECKE; LANDOLT, B. 6, 1073) sind bis jetzt nur aus dem specifischen Drehungsvermögen $[\alpha]$ abgeleitet worden. Da aber nur das der reinen Substanz zukommende Drehungsvermögen A eine constante Zahl ist, so haben die bisherigen theoretischen Speculationen nur einen untergeordneten Werth:

III. Fluorescenz. Experimental-Untersuchungen: LOMMEL, J. 1876, 140; 1877, 17; 1878, 161.

IV. Phosphorescenz. Lophin $C_{21}H_{16}N_2$ phosphorescirt stark, wenn es mit alkoholischer Kalilösung (und Luft) geschüttelt wird (RADZISZEWSKY, B. 10, 70). Aehnlich verhalten sich p-Aldehyd, Furfurin, Hydranisamid etc. (RADZISZEWSKY, B. 10, 321). Alle bis jetzt in dieser Hinsicht untersuchten Körper sind Aldehyde oder Aldehydderivate, und die Eigenschaft der Phosphorescenz scheint daher durch die Oxydation eines Aldehyds hervorgerufen zu werden.

Verschiedene organische Körper (Terpene, Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6} , Oelsäure, Eläidsäure, Olivenöl, Leberthran, Ricinölsäure, Fuselöl, Aethyl, Cholesterin, Gallensäure, Protagon ...) leuchten, wenn sie mit Kali und activem Sauerstoff zusammenkommen. Statt Kali können Cholin, Neurin oder Ammoniumbasen benutzt werden. Das Phosphorescenzlicht ist identisch mit jenem der leuchtenden Organismen. RADZISZEWSKY, A. 203, 30.

Einfluss des Lösungsmittels auf die Absorptionsspectra gelöster Substanzen: KUNDT, J. 1874, 161; 1878, 177; — VOGEL, B. 11, 622, 913, 1363; — CLAIR, J. 1878, 177; LEPEL, B. 11, 1146.

Absorption der ultravioletten Strahlen des Spectrums durch organische Substanzen. HARTLEY und HUNINGTON (*P. Beibl.* 3, 357) ziehen aus ihren Versuchen folgende Schlüsse:

1) Normale Fettsäuren $C_nH_{2n}O_2$ absorbiren ultraviolette Strahlen stärker als die normalen Alkohole von gleichem Kohlenstoffgehalt;

2) Mit zunehmendem Kohlenstoffgehalt nimmt die Absorption bei Säuren und Alkoholen zu;

3. Isomere Benzolderivate zeigen sehr verschiedene Spectra.

Magnetisches Verhalten.

Magnetismus der Cyanverbindungen des Eisens, Nickels etc., der Eisenoxalate: WIEGMANN, Z. 1869, 239.

Elektrisches Verhalten.

Leitungsfähigkeit von Aether, Terpentinöl etc. SAÏD-EFFENDI (*J.* 1869, 157). — Bestimmung des Widerstandes schlechtleitender Flüssigkeiten: DOMALIP, J. 1877, 162.

Allgemeines Verhalten der organischen Verbindungen. (Reagenzienlehre.)

Reaktionen, welche die organischen Verbindungen eingehen, hängen ab von der Natur der Verbindung und von den Eigenschaften des angewandten Reagenzes. Die Natur einer jeden Körperklasse wird im Folgenden einer jeden Gruppe vorangestellt. Aus der Lehre von der Homologie ist bereits bekannt, dass das Verhalten einer homologen Reihe ein sehr übereinstimmendes ist. Das Gleiche findet aber auch bei analogen Verbindungen, d. h. bei Verbindungen, welche demselben Typus (einer Familie oder chemischen Funktion) angehören. So ist es eine allgemeine Eigenschaft der Aldehyde direct Sauerstoff aufzunehmen, Silberoxyd zu reduciren, sich mit Jod und mit Alkalibisulfiten zu verbinden etc. Diese Eigenschaften besitzen nicht nur Aldehyde von der Formel $C_nH_{2n}O$, sondern auch die von der Formel $C_nH_{2n-2}O$, $C_nH_{2n-4}O$, $C_nH_{2n-6}O$ etc.

Verschiedenen Typen (Familien, Funktionen) gegenüber zeigen nun die Reagenzien ebenfalls ein bestimmtes Verhalten, das sich für viele Fälle in allgemeine Formeln fassen lässt. Vermöge seiner grossen Affinität zum Wasserstoff pflegt z. B. das Chlor die Art auf organische Körper einzuwirken, dass es denselben direct Wasserstoff entzieht ($CH_3CH_2OH + Cl_2 = 2HCl + CH_3CHO$) oder sich an die Stelle von Wasserstoff setzt ($CH_4 + Cl_2 = CH_3Cl + HCl$).

Zweck des Nachfolgenden ist, zu zeigen, in welcher Weise die gebräuchlichsten Reagenzien auf organische Verbindungen einwirken. Aus dem bestimmten Charakter der Reagenzien einerseits und der chemischen Natur jeder Gruppe von Verbindungen andererseits ergeben sich allgemeine Regeln, durch welche es möglich wird, eine Reaction in bestimmter Richtung vorzunehmen. So haben wir allgemeine Regeln, nach denen wir Sauerstoff an die Stelle von Wasser setzen, Stickstoff einführen, Kohlenstoff etc. Infolge ihrer allgemeinen Anwendbarkeit sind diese Regeln zu wahren Grundsätzen ausgearbeitet worden.

Die Methode von allgemeinsten Anwendbarkeit (für Körper der aromatischen Reihe) ist die Anwendung von Chloraluminium (FRIEDEL, J. 1877, 320, 625). In der That wird durch wenig wasserfreies Chloraluminium gelingt es leicht, in den Kohlenwasserstoffen Wasserstoff durch Chlor zu ersetzen, direct Sauerstoff, Schwefel anzulagern und Kohlenstoff (in der Form von CH_3 , CO , $COCl$).

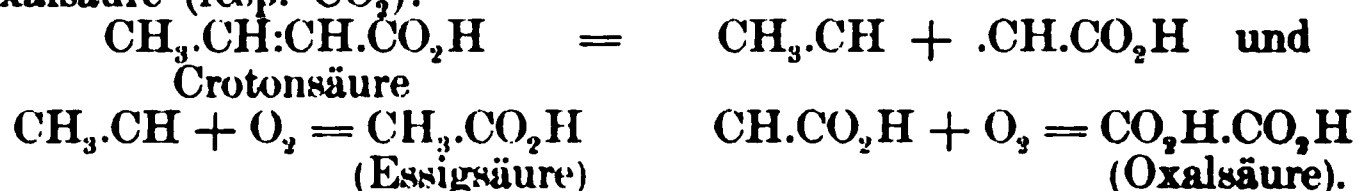
I. Oxydationen.

Oxydation betrachten wir die directe Anlagerung von Sauerstoff an eine organische Verbindung, die Entziehung von Wasserstoff und die Ersetzung von Wasserstoff durch Sauerstoff. Die Fälle, in denen infolge der Oxydation ein Theil des Kohlenstoffs der Form von CO_2 vom Molekül löst, bezeichnen wir als Verbrennungen (partiell und totale); sie haben meist ein untergeordnetes Interesse. Wichtiger sind die Fälle, bei denen das Molekül der zu oxydirenden Verbindung in Körper mit geringerer Anzahl von Kohlenstoffatomen zerfällt (Oxydation der Ketone).

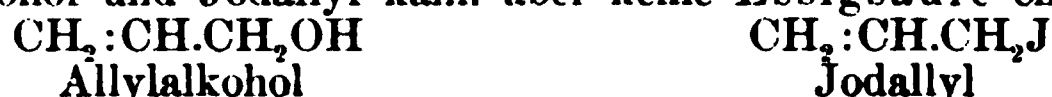
Die Natur des Oxydationsmittels ist sehr häufig von Einfluss auf den Verlauf der Reaction. Naphthalin giebt z. B. beim Behandeln mit Eisessig und Chromsäureanhydrid Naphthochinon und sehr wenig Phtalsäure, mit Chromsäuregemisch ($K_2Cr_2O_7$, H_2SO_4) entsteht aber umgekehrt wenig oder gar kein Naphthochinon, dafür aber mehr Phtalsäure. — o-Toluylsäure $C_6H_4(CH_3)(CO_2H)$ kann nicht durch Chromsäure, wohl aber durch Kaliumpermanganat zu Phtalsäure $C_6H_4(CO_2H)_2$ oxydirt werden.

Umwirft man ungesättigte Körper aus der Fettreihe der Oxydation mit Chromsäuregemisch oder verdünnter Salpetersäure, so tritt eine Sprengung des Moleküls an der

Stelle der doppelten Bindung ein. Jeder losgelöste Theil oxydirt sich dann weiter für und geht in die, unter den gegebenen Verhältnissen, beständigsten Oxydationsprod über (KEKULÉ, A. 162, 316). So zerfällt die Crotonsäure, bei der Oxydation, in Essigsäure und Oxalsäure (resp. CO_2):



Aus dem Allylkohol und Jodallyl kann aber keine Essigsäure entstehen:

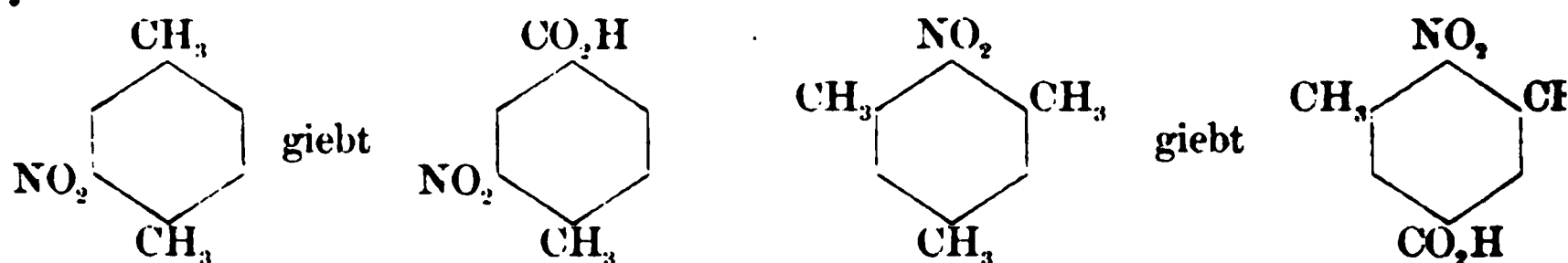


denn es trennt sich jedesmal ein Kohlenstoffatom als CH_2 los, und der Rest CH.CH (oder $\text{CH.CH}_2\text{J}$) kann durch Oxydation wohl in Carboxylgruppen übergehen, es fehlt aber an Wasserstoff, um eine Methylgruppe zu bilden. Allylkohol und Jodallyl gehen daher, bei der Oxydation, nur Ameisensäure CH_2O_2 und Oxalsäure $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ (KEKULÉ, B. 6, 387).

Bei den aromatischen Verbindungen hängt der Verlauf der Oxydation von der Gegenwart stark negativer Gruppen (NO_2 , CO_2H , SO_3H) ab. Während Toluol $\text{C}_6\text{H}_5\text{.CH}_3$ selbst gechlortes Toluol $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl.CH}_3$ von verdünnter Salpetersäure leicht oxydirt wird, wird Nitrotoluol $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)\text{CH}_3$ von dieser Säure kaum angegriffen. Eine rasche Oxydation des Nitrotoluols ist nur durch Chromsäuremischung ausführbar, oder man muss selbe mit verdünnter Salpetersäure im zugeschmolzenen Rohre stark erhitzen. Din nitrotoluol $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2\text{CH}_3$ wird auch vom Chromsäuregemisch nicht angegriffen.

Kohlenwasserstoffe mit unsymmetrischer Lagerung der Seitenketten geben bei der Oxydation isomere einbasische Säuren, je nachdem welche Seitenkette zu CO_2H oxydirt wird. a-Trimethylbenzol $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)_3$ giebt bei der Oxydation zwei isomere Säuren $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO}_2\text{H})(\text{CH}_3)_2$ — sC₆H₃(CH₃)₃ giebt nur eine Säure $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2(\text{CO}_2\text{H})$.

Befindet sich neben der (Alkyl-)Seitenkette eine negative Gruppe (NO_2 ...), so wird diese Seitenkette durch Salpetersäure oder Chromsäure, unter gewöhnlichem Druck, oxydirt.



1. **Sauerstoff.** Der freie Sauerstoff (oder auch Luft) wird nur in seltenen Fällen zur Oxydation benutzt: bei niedriger Temperatur wirkt er träge ein, und bei hoher Temperatur nur totale Verbrennung. Die Aldehyde ziehen direct Sauerstoff an. Die Phenole, besonders die mehratomigen, absorbiren, bei Gegenwart von Kali oder Natron, begierig Sauerstoff (Anwendung des Pyrogallin in der Gasanalyse).

In einer wirksameren Form erhält man den freien Sauerstoff bei Anwendung des Platinmohrs. Dieser Körper wirkt durch sein Anziehungsvermögen für Gase (L. Man verwendet ihn zuweilen zur Oxydation von Alkoholen, welche dabei zu Säuren oxydirt werden. Um die Wirkung des Platinmohrs zu mäßigen, werden die zu oxydiren Alkohole vorher mit Wasser verdünnt. Ist der Alkohol leicht flüchtig, so bringt man Alkohol und Platinmohr in zwei getrennte Gefäße unter eine Glasglocke.

2. **Ozon** wirkt auf die wässrige Lösung von ein- oder mehratomigen Alkoholen und Fettreihe sehr langsam ein. Noch geringer ist die Wirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf diese Körper (RENARD, A. ch. [5] 17, 332). Verhalten des Ozons gegen Säuren (GORUP, A. 125, 207).

3. **Silberoxyd.** Aldehyde gehen beim Behandeln mit Silberoxyd leicht in Säuren (resp. deren Silbersalze) über.

4. **Braunstein, MnO_2 .** Der Braunstein wirkt nur bei Glühhitze auf organische Substanzen ein und bewirkt dann leicht totale Verbrennung. Mit verdünnter Schwefelsäure gemengt, dient er zur Oxydation der primären Alkohole, d. h. also zur Darstellung von Aldehyden und Säuren. — In der aromatischen Reihe gehen die p-Bilderivate des Benzols beim Kochen mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure in Chinon über.

5. **Kaliumpermanganat, KMnO_4 .** In saurer Lösung ist das Kaliumpermanganat ein stark oxydirendes Mittel. Man benutzt es deshalb, in der Analyse, zur Bestimmung der organischen Substanzen im Trinkwasser.

In alkalischer Lösung wirkt es viel ruhiger und wird mit Erfolg zur Oxydation von Orthoderivaten, in der aromatischen Reihe, benutzt. So lässt sich die o-Toluyl-

in eine alkalische Kaliumpermanganatlösung in Phtalsäure überführen (WEITH, *B.* 7, 1057), und sie von Chromsäure total verbrannt wird. Als Oxydationsgemisch wendet man 15 Ccm vierzehnprocentiger Natronlauge 50 Ccm Chamäleonlösung an (von der 32 Ccm 100 Ccm Normaloxalsäure sind. WEITH). Das Erhitzen (auf dem Wasserbade) dauert eine längere Zeit.

Das Gemisch von Natronlauge und KMnO_4 lagert an tertiären Wasserstoff direct an (R. MEYER, *B.* 11, 1789). (Wenn ein Kohlenstoffatom mit drei verschiedenen Atomen verbunden ist und nur ein Wasserstoffatom gebunden hält, so kann es als tertiäres Wasserstoffatom bezeichnet werden). Isobuttersäure geht in Oxyisobuttersäure. — Cuminsäure in Oxypropylbenzoësäure über:



allgemeines Verhalten von Säuren und Kohlenwasserstoffen gegen KMnO_4 : BERTHELOT, 1867, 134.

6. Andere alkalische Oxydationsmittel sind: ein Gemisch von rothem Blutlaugensalz und Aetzkali, FEHLING'sche Lösung (Gemisch von Kupfervitriol, Weinsäure, Aetzkali). Die Wirkungsweise dieser Reagenzien ist derjenigen des Kaliumpermanganates ähnlich, nur eine gelindere.

7. **Eisenchlorid**, FeCl_3 dient in wässriger Lösung als gelindes Oxydationsmittel. Es zieht den (aromatischen) Diaminen und den Hydrazoderivaten direct Wasserstoff. — Merkwürdig ist, dass es den beiden Naphtolen $\text{C}_{10}\text{H}_7(\text{OH})$ Wasserstoff aus dem Kern entzieht und dadurch Condensationsprodukte $\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{OH})$ liefert.

Eisenchlorid ist ein empfindliches Reagenz auf ein- und mehrwerthige Phenole, in wässriger Lösung es blau, grün, violett oder schwarz färbt. Eine ähnliche Färbung geben die Gerbstoffe und diejenigen aromatischen Oxyssäuren, welche das Hydroxyl im Verhältnisse zur Carboxylgruppe in der Orthostellung enthalten. Daher giebt nur Salicylsäure (Orthoxybenzoësäure) $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})(\text{CO}_2\text{H})$ mit Eisenchlorid eine violette Färbung, die auch Para- und Metaoxybenzoësäure aber nicht.

Ist in den obigen Oxyssäuren und Phenolen der Wasserstoff des Hydroxyls durch Carbonyl- oder Säureradikale vertreten, so erzeugt Eisenchlorid keine Färbung.

8. **Bleioxyd**. Das Bleihyperoxyd wirkt dem Braunstein ähnlich. In höherer Temperatur und trocken angewandt, bewirkt es Verbrennungen (Abspaltung von Kohlenstoff). Das Bleioxyd entzieht in höherer Temperatur den (aromatischen) Kohlenwasserstoffen Wasserstoff. So entsteht beim Ueberleiten von Benzyltoluol $\text{C}_{11}\text{H}_{14}$ über glühendes Bleioxyd Styrol C_9H_{10} , aus Benzol C_6H_6 entsteht Diphenyl $\text{C}_{12}\text{H}_{10}$, — aus Toluol C_7H_8 : Stilben $\text{C}_{12}\text{H}_{12}$, etc. (BEHR, VAN DORP, *B.* 6, 753).

Eine ähnliche Wasserstoffentziehung bewirkte SMITH (*B.* 9, 467; 12, 720) dadurch, dass er den Kohlenwasserstoff dampfförmig mit Zinnchlorid SnCl_4 oder Antimonchlorid SbCl_3 durch ein glühendes Rohr leitete. Aus Naphtalin C_{10}H_8 entstand auf diese Weise Anthracen $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$.

9. **Chromsäure**. Ein Oxydationsmittel von allgemeinsten Anwendbarkeit. Es dient zur Oxydation von Alkoholen (Darstellung von Aldehyden und Säuren aus primären Alkoholen. — von Ketonen aus secundären Alkoholen). Ketonen, aromatischen Kohlenwasserstoffen (Darstellung der Säuren $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}\text{O}_2$ aus den Homologen des Benzols, — Darstellung von Chinonen) etc.

Die Chromsäure wird in zweierlei Formen angewendet: entweder benutzt man ein Gemisch von Kaliumbichromat und verdünnter Schwefelsäure oder von Chromsäureanhydrid Essigsäure.

Beide Mischungen wirken nicht gleichartig ein: das freie Chromsäureanhydrid reagirt gewöhnlich heftiger als das Gemisch aus $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ und H_2SO_4 .

Arbeitet man mit dem Kaliumsalz, so hat man es in seiner Gewalt, durch stärkeres oder schwächeres Verdünnen der Schwefelsäure die Wirkung des Gemisches beliebig zu ändern. Auch scheint die Menge der Schwefelsäure von Einfluss zu sein. Wendet man eine (verdünnte) Schwefelsäure, als theoretisch zur Zerlegung des Bichromates erforderlich ist, an, so wird die Oxydation beschleunigt.

Für die Oxydation von aromatischen Kohlenwasserstoffen $\text{C}_n\text{H}_{2n-6}$ hat sich am zweckmässigsten folgendes Verhältniss ergeben: 10 Thle. Kohlenwasserstoff, 40 Thle. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 50 Thle. Schwefelsäure mit dem doppelten Volumen Wasser verdünnt (BEILSTEIN, 132, 41).

FORST zeigte, dass sich die Constitution der Ketone aus ihrem Verhalten gegen Chromsäuremischung erschliessen lässt, und dass man auch die Struktur der Säuren ermit-

teln kann, wenn man sie in Ketone überführt und dann letztere oxydirt. Als Oxydationsmischung empfiehlt er: 3 Thle. $K_2Cr_2O_7$, 1 Thl. H_2SO_4 , 10 Thle. H_2O (A. 161, 291).

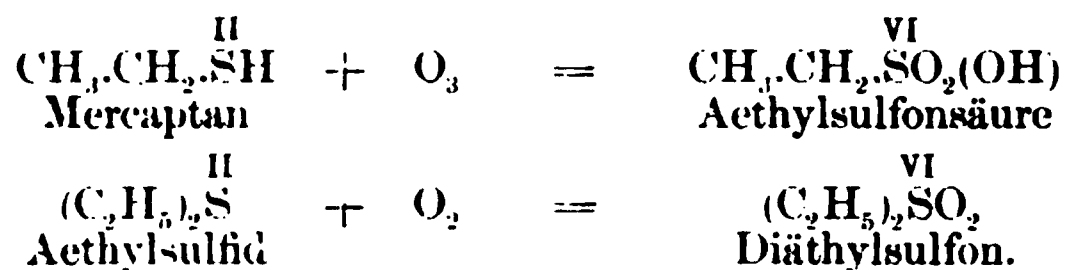
CHAPMANN versuchte die Constitution von Säuren und anderen Verbindungen (partielle Oxydation derselben mit Chromsäuregemisch zu ermitteln. Er benutzte Lösung mit 3, 5, 8 Proc. $K_2Cr_2O_7$ (J. 1866, 278; Z. 1867, 308).

Bei der Darstellung von Chinonen aus Kohlenwasserstoffen löst man letztere in Essig und trägt Chromsäureanhydrid ein (FRITZSCHE, J. 1868, 407; vergl. GRAEBE, LIEBIG, A. Spl. 7, 285).

10. **Salpetersäure.** Die Salpetersäure eignet sich nur in *verdünntem* Zustande (1 Vol. Säure vom spec. Gew. = 1,38 und zwei Vol. Wasser) zu Oxydationszwecken. concentrirte Säure wirkt auf aromatische Substanzen nitrirend ein, und den Körpern der Fettreihe entzieht sie leicht einen Theil des Kohlenstoffs in der Form von CO_2 oder CO (Säure).

Die verdünnte Salpetersäure wirkt weniger heftig oxydirend ein, wie Chromsäure. p-Xylol $C_6H_4(CH_3)_2$ wird von Chromsäuremischung zu Terephtalsäure $C_6H_4(COOH)_2$ oxydirt, giebt aber beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure Toluylsäure $C_6H_4(CH_3)(COOH)$ (BEILSTEIN, A. 133, 40 u. 137, 302). Auch gelang es, Substanzen der Orthoreihe zu oxydiren, welche vom Chromsäuregemisch total verbrannt werden.

Concentrirte Salpetersäure oxydirt stark sauerstoffhaltige Körper der Fettreihe (Zuckerarten, Kohlenhydrate etc.) unter Bildung von Oxalsäure $C_2H_2O_4$. Eine vollständige Oxydation erfolgt nur bei schwefelhaltigen Substanzen, welche zweiwerthigen Schwefel enthalten. Mercaptane werden von starker Salpetersäure in Sulfonsäuren übergeführt und Sulfide in Sulfone. In beiden Fällen geht der zweiwerthige Schwefel in einen einwerthigen über.



Die Sulfide R_2S werden von einer schwächeren Säure erst in Oxyde übergeführt: Bsp.

Nitrokörper. Es ist eine allgemeine Eigenschaft der Körper aus der aromatischen Reihe durch Salpetersäure in Nitroverbindungen übergeführt zu werden. Je wasserärmer im Verhältniss zum Kohlenstoff die Substanz ist, um so leichter wird sie nitriert. Während Benzol C_6H_6 (der Reihe C_nH_{2n-6} angehörig) von rauchender Salpetersäure beim Kochen nur in Dinitrobenzol $C_6H_4(NO_2)_2$ übergeführt wird, giebt Naphtalin (aus der Reihe C_nH_{2n-10}) unter diesen Umständen Trinitronaphtalin $C_{10}H_6(NO_2)_3$. Es scheint, werden die höheren Glieder einer homologen Reihe leichter nitriert als die niederen. Dieselbe rauchende Salpetersäure, welche in der Kälte Toluol $C_6H_5CH_3$ in Nitrotoluol $C_6H_4(NO_2)CH_3$ umwandelt, erzeugt unter denselben Verhältnissen p-Xylol $C_6H_4(CH_3)_2$ viel Dinitroxylol $C_6H_2(NO_2)_2(CH_3)_2$. So groß ist die Fähigkeit aromatischer Körper Nitroderivate zu bilden, dass selbst stark oxydirbare Körper, Bittermandelöl (ein Aldehyd), beim Behandeln mit rauchender Salpetersäure nitriert, nicht oxydirt werden.

Die Nitrirung, d. h. die Ersetzung von Wasserstoff durch die Nitrogruppe NO_2 , erfolgt stets im Kern, niemals in der Seitenkette.

Fast alle Nitrokörper lösen sich mehr oder weniger leicht in rauchender Salpetersäure, und eine allgemeine Darstellungsweise der Nitrokörper besteht daher einfach darin, den zu nitrirenden Körper in concentrirter Salpetersäure zu lösen, die Lösung nöthigenfalls zu erwärmen und dann mit Wasser zu versetzen. Die Nitrokörper sind in Wasser meist schwer löslich und fallen auf Zusatz von Wasser aus der salpetersauren Lösung aus.

Gewöhnlich benutzt man zum Nitriren rauchende Salpetersäure. Einige Körper (Phenole, Oxysäuren) nitriren sich aber so leicht, dass rauchende Salpetersäure sofort Di- oder Trinitroderivat liefert (Phenol C_6H_5O entzündet sich beim Uebergießen mit rauchender Salpetersäure). In solchen Fällen wendet man verdünnte Salpetersäure an oder man löst den zu nitrirenden Körper in Eisessig oder Alkohol und giebt die nöthige Menge starker Salpetersäure hinzu.

Um Di- oder Trinitroderivate zu erhalten, muss man die zu nitrirenden Substanzen längere Zeit mit rauchender Salpetersäure kochen oder besser, man trägt ein Gemisch von (1 Thl.) rauchender Salpetersäure und (1—2 Thln.) concentrirter (rauchender) Schwefelsäure ein. Nöthigenfalls sind die Substanzen mit der Salpetersäure und Schwefelsäure zu kochen. Dann fällt man die Lösung mit Wasser. Die Schwefel-

hervor den Zweck, das beim Nitriren gebildete Wasser zu binden. Bei jeder Nitrierung wird für jede eintretende Nitrogruppe ein Molekül Wasser ausgeschieden:



Ob dieses Wasser wird natürlich die nitrirende Wirkung der Schwefelsäure abgemindert. Setzt man nun starke Schwefelsäure zu, so zieht letztere alles Wasser an sich, Körper der aromatischen Reihe verbinden sich leicht mit rauchender Schwefelsäure, dem überwiegt in dem Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure doch die Wirkung der ersteren Säure. BERTHELOT (*B.* 31, 354) erklärt diese Thatsache aus dem Umstande, dass beim Nitriren viel mehr Wärme frei wird, als bei der Vereinigung des Körpers mit Schwefelsäure. Ein Mol. Benzol C_6H_6 entwickelt bei der Bildung Nitrobenzol 36,6 Calor. bei der Vereinigung mit Schwefelsäure aber weniger als Calor.

Eine andere Methode zur Darstellung der höher nitrierten Produkte besteht darin, man die Substanzen kurze Zeit mit rauchender Salpetersäure im zugeschmolzenen Gefäß erhitzt. Lange darf diese Einwirkung nicht fortgesetzt werden, weil sonst eine Zersetzung der Substanz erfolgt. (CARLUS' Methode zur Bestimmung der Haloide etc. organischen Substanzen.)

Es ist nicht gelungen, mehr als vier Atome Wasserstoff in einer Substanz durch Nitrogen zu ersetzen.

Die Nitroderivate zeichnen sich durch einige allgemeine Eigenschaften aus. Sie sind meist röthlich gefärbt, schwer oder nicht flüchtig. Nur Mononitroderivate destilliren ohne zu zersetzen oder lassen sich mit Wasserdämpfen verflüchtigen. Jedenfalls siedeln Nitroderivate erheblich höher als die entsprechenden Chlor-, Brom- oder Jod-Substitutionsprodukte.

Polynitroderivate sind weder für sich noch mit Wasserdämpfen flüchtig. Die höher nitrierten Körper verpuffen bei raschem Erhitzen.

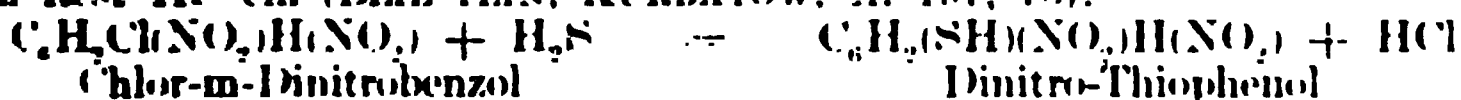
Bei der Destillation mit Chlorkalklösung liefern Nitrokörper Chlorpikrin $C(NO_2)Cl$, welches einen sehr heftigen Geruch.

Reduktionsmittel wirken sehr leicht auf Nitrokörper ein. Eine directe (totale oder partielle) Entziehung des Sauerstoffes aus der Nitrogruppe wird durch Natriumamalgam bewirkt. Aehnlich wirkt alkoholische Kalilauge.

Allgemeiner ist die Ueberführung der Nitrogruppe in die Amidogruppe. Diese Reaction wurde zuerst von ZINIS (*A.* 44, 283) entdeckt und vermittelst Schwefelammonium bewirkt: $C_6H_5(NO_2) + 3H_3S = C_6H_5(NH_2) + 2H_2O + 3S$.

Man wendet man alkoholisches Schwefelammonium an. Auf Di- oder Trinitrokörper wirkt es stufenweise ein, indem es eine Nitrogruppe nach der anderen zu Amido (NH_2) umwandelt.

Auf Nitrokörper, welche außerdem Haloide (Chlor, Brom, Jod) im Kern enthalten, wirkt der Schwefelwasserstoff nur dann reducierend ein, wenn die Nitrogruppe nicht neben dem Haloid gelagert ist. Ist letzteres der Fall, so tritt eine Umsetzung des Haloids ein, und es tritt HS ein (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 197, 76):



Der Schwefelwasserstoff wirkt nicht auf Nitrokörper, erst bei Zusatz von etwas Ammonium beginnt die Reaction. MERZ und WEITH (*Z.* 1869, 242) haben gefunden, dass bei Gegenwart von Kupferpulver oder von platinirtem Kupfer der freie Schwefelwasserstoff wirkend wirkt.

Das eleganteste Reductionsmittel ist ein Gemenge von Zinn und concentrirter Salzsäure oder besser eine salzsaure Zinnchlorürlösung (LIMPRICHT, *B.* 11, 35). Wie BEILSTEIN (*A.* 190, 242) zeigte, werden durch Zinn und Salzsäure sämmtliche Nitrogruppen in Amidogruppen übergeführt. Es rührt dies daher, dass ein Dinitrokörper in Salzsäure löslich ist, wohl aber ein Nitro-Amidokörper, auf welchen dann das Gemenge von Zinn und Salzsäure gleich weiter wirkt. Ist aber der Dinitrokörper von Anfang an gelöst (z. B. in Alkohol), so gelingt es unter Anwendung der theoretischen Menge Zinn, die Nitrogruppen auf halbem Wege stehen zu lassen und einen intermediären Nitroamidokörper zu erhalten (KEKULÉ, *Z.* 1893, 695).

Da die Amidokörper basische Eigenschaften haben, so pflegt bei der Reduction mit Zinn eine völlige Lösung einzutreten. Das in Lösung gegangene Zinn wird durch stark verdünnten oder durch Abdampfen von der überschüssigen Salzsäure befreiten Lösung durch H_2S ausgefällt. — Die Reduction mit Zinnchlorid ist besonders in den Fällen anzuwenden, wo das Reduktionsprodukt in Gegenwart von NH_4^+ unbeständig ist (Darstellung von Amidosalicylsäure etc.).

Salp. etc.

Aehnlich wie Zinnchlorür, aber viel schwächer, wirkt ein Gemenge von Zinn- und Salzsäure oder Zinn und Essigsäure.

Aehnlich wie Zinnchlorür wirkt das von BÉCHAMP (*A. ch.* [3], 42. 186) entdeckte Gemisch von Essigsäure und Eisenfeile; auch es reducirt alle Nitrogruppen. Es gilt für Jodwasserstoffsäure, die man für sich oder gemengt mit (rothem) Phosphor wendet. Statt dieser Säure kann man auch die Substanz mit Jodphosphor (P) in Wasser versetzen.

Cyankalium wirkt nur auf Di- und Trinitroderivate ein. Soweit die bis jetzt gesammelten Erfahrungen erkennen lassen (siehe Di- und Trinitrophenol) ersetzt das Cyankalium den Sauerstoff der Nitrogruppe durch (zwei Atome) Cyan.

Ammoniumsulfid $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ reducirt das Nitronaphtalin zu Amidosulfon $\text{C}_{10}\text{H}_7(\text{NH}_2)(\text{SO}_3\text{H})$.

Chlor-, brom- oder jodhaltige Substitutionsprodukte aus der aromatischen Reihe lassen sich leicht nitriren, häufig leichter als die Stammsubstanz. Dafür ist aber das Chlor eines Nitrokörpers sehr schwer und gelingt nur unter Anwendung eines Hülfsmittels (Zusatz von Jod, Antimonchlorür).

Von rauchender Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure werden die Nitrokörper (Nitrobenzol) nur in sehr hoher Temperatur ($190-230^\circ$) angegriffen. Es entsteht Nitrobenzoesäure und Substitution (BAUMHAUER, *A. Spl.* 7, 204). $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2 + 6\text{HBr} = \text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 6\text{Br}$; $-\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 + \text{Br}_2 = \text{C}_6\text{H}_4\text{Br}_2\text{NH}_2 + 3\text{HBr}$. . .

Nitrokörper der Fettreihe. Einige wenige Fälle ausgenommen (Knallquecksilber) gelingt es nicht, in der Fettreihe Nitrokörper durch Anwendung von Salpetersäure herzustellen. Meist dienen dazu Nitrite (KNO_2 , AgNO_2), welche man auf Brom- oder Jod-derivate einwirken lässt ($\text{CH}_3\text{J} + \text{AgNO}_2 = \text{CH}_3\text{NO}_2 + \text{AgJ}$).

Die Mononitroderivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{n+2} unterscheiden sich von den isomeren Salpetrigsäure-Aethern durch eine höhere Dichte und einen bedeutend höheren Siedepunkt. Von Reduktionsmitteln (Essigsäure und Eisen) werden sie in Amide (Alkoholbasen) übergeführt.

Diejenigen Dinitroderivate, in welchen beide Nitrogruppen an ein und dasselbe Kohlenstoffatom gebunden sind, geben bei der Einwirkung von Zinn und Salzsäure Stickstoffatome als Hydroxylamin NH_2OH aus. (V. MEYER, *B.* 9, 701) $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{NO}_2)_2 + 8\text{H} = (\text{CH}_3)_2\text{CO} + 2\text{NH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$.

Bei der Bildung von Nitrokörpern wird viel mehr Wärme frei als bei der Bildung von Salpetrigsäure-Aethern und selbst von Salpetersäure-Salzen (wie KNO_3). (BERZELIUS, *A. ch.* [5], 9, 316.

Bei der Bildung von

| | | | | |
|---------------|---------------------------------------|--------|------|--------|
| Nitrobenzol | $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ | werden | 36,6 | Calor. |
| Salpeteräther | $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_3$ | „ | 6,2 | „ |
| Nitroglycerin | $\text{C}_3\text{H}_5(\text{NO}_3)_3$ | „ | 14,7 | „ |

entwickelt. Daraus erklärt sich, warum Nitrokörper von (wässrigen) Alkalien nicht angegriffen werden, Salpetersäureaether aber leicht davon verseift wird (BERTHELOT, *Bl.*

Quantitative Bestimmung von Nitrokörpern (der aromatischen Reihe). (LIMBACH, *B.* 11, 35, 40).

a) Nicht flüchtige Körper. 0,2 g Substanz werden in einem 100 ccm-Fläschchen mit 100 ccm Zinnchlorürlösung (150 g Zinn in concentrirter HCl gelöst und die Lösung nach dem Zusatz von 50 ccm concentrirter Salzsäure, auf ein Liter verdünnt) 10 Minuten lang erwärmt. Nach dem Erkalten füllt man bis zur Marke mit Wasser und nimmt 10 ccm zur Analyse heraus. Diese werden mit Wasser verdünnt, mit Salpetersäurelösung (180 g wasserfreie Soda und 240 g Seignettesalz zu einem Liter gelöst) bis der Niederschlag sich gelöst hat und dann mit $\frac{1}{10}$ Jodlösung (12,7 g Jod in Jodkalium zu einem Liter gelöst) und Stärke bis zur Blaufärbung titirt.

b) Flüchtige Substanzen. Die Substanz wird in einem Röhrchen von 10 cm Weite und 3 cm Länge abgewogen und in ein 13—15 mm weites und 20 cm lang eingeführt. Man giebt 10 ccm titrirte Zinnchlorürlösung hinzu, schmilzt das Aufsatzglas zu und erhitzt im Wasserbade. Nach dem Erkalten spült man den Röhreninhalt in ein 100 ccm-Fläschchen, füllt mit Wasser bis zur Marke auf und pipettirt 10 ccm zur Analyse heraus.

11. **Salpetrige Säure.** Dient als spezifisches Reagenz zur Zerlegung von Aminen. Man bereitet die Säure durch Erwärmen von Arsenigsäureanhydrid mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,35). Körper, welche die NH_2 -Gruppe enthalten, werden (in wässriger Lösung) von salpetriger Säure derart zersetzt, dass die NH_2 -Gruppe gegen Hydroxyl ausgetauscht wird.



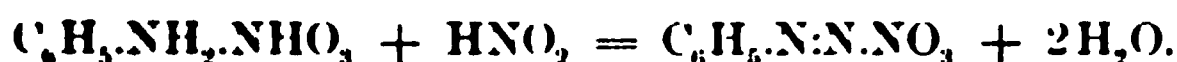
frei werdende Ammoniak zerfällt dann weiter, mit der salpetrigen Säure, in Stick- und Wasser. Auch die neuauftretende Substanz unterliegt oft einer weiteren Einwirkung der salpetrigen Säure. Im obigen Beispiel z. B.:



Abweichend verhalten sich die Amidokörper der aromatischen Reihe nur insofern, als ihnen unter gewissen Umständen die salpetrige Säure substituierend einwirkt. Lässt salpetrige Säure auf eine alkoholische Lösung eines Amidokörpers einwirken, so entsteht ein Diazoamidoderivat (GRIESS):



Leitet man salpetrige Säure über das im Wasser vertheilte salpetersaure Salz eines Körpers, so entsteht ein Diazoderivat (GRIESS):



Auf tertiäre Amine NR_3 (z. B. Trimethylamin $N(CH_3)_3$) ist salpetrige Säure ohne Wirkung (HEINTZ, A. 138, 300). Mit Imidkörpern (NH -Imid) NR_2H (d. h. solchen, die nur ein Wasserstoffatom am Stickstoff enthalten) verbindet sich salpetrige Säure mit Imidkörpern: $NHR_2 + HNO_2 = N(NO)R_2 + H_2O$.

Nitrosokörper. Die Nitrosokörper enthalten die Gruppe NO , am häufigsten gebunden an Stickstoff: $(C_2H_5)_2N(NO)$ — Nitrosodiäthylamin). Sie lassen sich aber nur aus einem von basischem Charakter darstellen (BAEYER, B. 2, 682): Succinimid $C_4H_4O_2.NH$ Benzanilid $C_6H_5O.NH(C_6H_5)$, Körper von mehr saurem Charakter, liefern keine Nitrosoderivate. Je stärker basisch das Imid ist, aus welchem der Nitrosokörper entsteht, um so beständiger ist auch letzterer. Beim Behandeln mit Zinkstaub und Essigsäure gehen die Nitrosokörper in Hydrazine $R_2N.(NH_2)$ über (E. FISCHER, A. 190, 147). Mit Phenol C_6H_6O und Oxyphenolen $C_6H_4O_2$ verbindet sich (wässrige) salpetrige Säure unter Bildung von Nitrosoderivaten, in welchen aber die NO -Gruppe im Kern enthalten ist: Nitrosophenol $C_6H_5(NO)(OH)$. Diese Nitrosophenole sind intermediäre Produkte zwischen den Phenolen und ihren Nitroderivaten. Nitrosophenol geht durch Oxidation in Nitrophenol $C_6H_4(NO_2)(OH)$ über, und bei der Reduktion giebt es, wie Nitrophenol, Amidophenol.

Für die Darstellung der Nitrosophenole empfehlen STENHOUSE und GROVES (A. 188, 189) eine Lösung von N_2O_3 in concentrirter Schwefelsäure. (200 g Salpetersäure (spec. = 1.31) werden mit As_2O_3 erwärmt und die Gase in 250 g H_2SO_4 aufgefangen. Man gießt die Nitritlösung und setzt so viel H_2SO_4 hinzu, dass in 100 Thln. Lösung 15 Thle. N_2O_3 enthalten sind).

In ätherischer Lösung verbinden sich Resorcin $C_6H_4(OH)_2$ und Orcin $C_7H_6(OH)_2$ mit salpetriger Säure zu complicirten Azoverbindungen.

Reaktion auf Nitrosokörper. Man löst die Substanz in überschüssigem Phenol und gießt wenig concentrirte Schwefelsäure hinzu. Die Masse färbt sich und nimmt auf Zugabe von Wasser und Kalilauge eine intensive blaue Farbe an (LIEBERMANN, B. 7, 248; REICH, B. 7, 906).

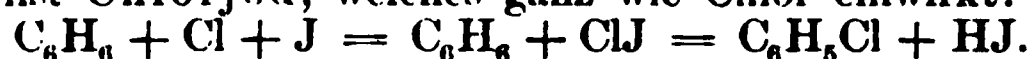
12. Chlor. Das Chlor verbindet sich mit ungesättigten Körpern direct. Auf Alkohole wirkt es oxydirend, d. h. es entzieht ihnen Wasserstoff. $C_2H_5O + Cl_2 = C_2H_4O$ (Aldehyd) $+ HCl$.

Am gewöhnlichsten wirkt Chlor substituierend ein, d. h. es ersetzt den Wasserstoff. Das freie Chlor wirkt träge auf organische Substanzen ein. Seine Wirkung wird erheblich gesteigert, sobald man im Sonnenlicht operirt. Häufig bewirkt auch eine Lösung des zu chlorirenden Körpers eine Beschleunigung der Reaktion. GRIMAUX (A. 222) fand, dass mit Chlor gesättigtes Chloroform das Benzol C_6H_6 in Hexachlorid $C_6H_2Cl_4$ und Naphtalin in Tetrachlorid $C_{10}H_6Cl_4$ umwandelt (100 Thle. Chloroform lösen 75 g und bei 10° 25 g Chlor).

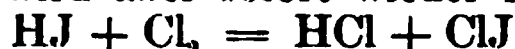
DARBOUREAU (B. 27, 113) beschleunigt die Substitution dadurch, dass er die zu chlorirende Substanz mit Chlor über auf 250—400° erhitzte Thierkohle leitet. (Letztere bereitet man durch Glühen von getrocknetem Blut mit Pottasche, Auslaugen der Masse mit Wasser und erneutes Glühen).

Statt des freien Chlors ist es oft zweckmässig Chlor in statu nascendi einwirken zu lassen, und dann kocht man die Substanz mit einem Gemenge von $KClO_3$, $K_2Cr_2O_7$ oder $KMnO_4$ und Salzsäure; ähnlich wirkt Chlorkalklösung. Auf Körper von negativer Natur wirkt Chlor viel schwerer ein als auf indifferente Körper oder solche von basischer Natur. Um Säuren zu chloriren, erhitzt man die Substanz mit der Chlormischung in geschmolzenen Rohr, oder man nimmt einen Körper zu Hülfe, der als Ueberträger des Chlors dient (Jod, Antimonchlorid, Molybdänchlorid).

H. MÜLLER (*J.* 1862, 414) fand, dass die Einwirkung des Chlors viel rascher u gleichmäßiger erfolgt, wenn der Substanz nur wenig Jod zugesetzt wird. Das Ch erzeugt dann zunächst Chlorjod, welches ganz wie Chlor einwirkt:



Der freiwerdende Jodwasserstoff wird aber sofort wieder in Chlorjod übergeführt:



und die chlorirende Wirkung des Chlorjods beginnt aufs neue. Eine kleine Menge J kann daher fortwährend als Chlorüberträger dienen. Lässt man das Chlorjod in hohe Temperatur (bis zu 350°) einwirken, so erfolgt eine totale Chlorirung der Substanz, me unter Abspaltung von Chlorkohlenstoff (CCl_4 , C_2Cl_6 . . .) (KRAFFT, MERZ, *B.* 8, 12; RUOFF, *B.* 9, 1483; KRAFFT, *B.* 10, 801).

Ein noch wirksamerer Chlorüberträger als Jod ist das Antimonchlorür SbCl_3 . bildet zunächst Antimonchlorid SbCl_5 , und dieses wirkt sehr leicht chlorirend ein (MÜLLER, *J.* 1862, 416) $\text{C}_6\text{H}_6 + \text{SbCl}_5 = \text{C}_6\text{H}_5\text{Cl} + \text{SbCl}_4 + \text{HCl}$. Leitet man weiter Ch ein, so entsteht wieder SbCl_5 , dieses gibt sofort zwei Atome Chlor ab etc. Eine schöpfende Chlorirung des Benzols unter gewöhnlichem Druck ist mit Jod nicht ausfü bar, gelingt aber sehr leicht bei Anwendung von Antimonchlorid (vgl. RUOFF, *B.* 9, 148).

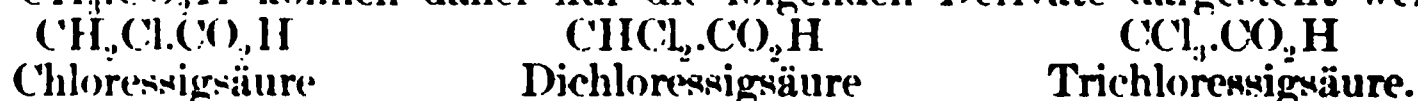
Benutzt man Jod als Chlorüberträger, so bilden sich fast stets kleine Mengen jodh tiger Nebenprodukte, die schwer aus dem gechlorten Körper zu entfernen sind. ARONHE (*B.* 8, 1400; 9, 1788) benutzt daher Molybdänchlorid MoCl_5 als Chlorüberträger. Dasselbe wirkt lebhaft und rasch, bewirkt eine sehr gleichförmige, stufenweise Chlorirung und lässt sich aus dem Reaktionsprodukt leicht entfernen.

Die Chlorderivate der Kohlenwasserstoffe sind sehr beständig: sie werden beim Koch mit Wasser nicht zersetzt und geben mit Silberlösung keinen Niederschlag von Chlorsilber. Weit unbeständiger sind jene Chlorderivate der Fettreihe, welche zugleich Sauerstoff enthalten (gechlorte Säuren, Ketone etc.). Dieselben zersetzen sich beim Kochen mit starken Basen oder Silberoxyd und häufig sogar beim Kochen mit Wasser. Bei all diesen Zersetzungen tritt das Chlor als Chlormetall (resp. HCl) aus. Hängt das Chloratom an einem mit Sauerstoff verbundenen Kohlenstoffatom, so wird der Körper schon durch kaltes Wasser zersetzt, CH_3COCl (Chloracetyl) + $\text{H}_2\text{O} = \text{HCl} + \text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ (Essigsäure).

Alle brennbaren chlorhaltigen Substanzen färben die Flamme grün.

Alle Chlorderivate der aromatischen Reihe, welche das Chlor im Kern enthalten, zeichnen sich durch große Beständigkeit aus und tauschen nur sehr schwer (etwa durch Schmelzen mit Aetzkali) das Chlor aus.

Das Chlor substituirt nur den an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoff. Aus Essigsäure $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ können daher nur die folgenden Derivate dargestellt werden:



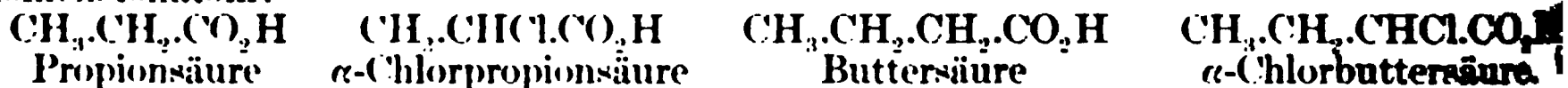
Der Eintritt von Chlor in das Molekül eines Körpers aus der aromatischen Reihe erfolgt nach bestimmten Gesetzen:

1. Wirkt das Chlor in höherer Temperatur ein, so geht es in die Seitenkette, — in niedrigerer Temperatur, oder in Gegenwart von Jod, tritt es in den Kern ein.

2. Der Eintritt des Chlors in den Kern erfolgt bei einem Monoderivat des Benzols, welches die Gruppen SO_3H , CO_2H oder NO_2 enthält, an der Metastelle, bei allen übrigen Monoderivaten vorzugsweise an der Parastelle und nur in kleinerer Menge an der Orthostelle.

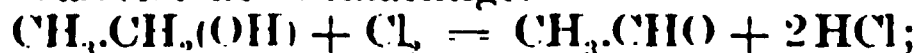
Für die Fettreihe lassen sich nicht so allgemeine Regeln aufstellen. Am häufigsten beobachtet man Folgendes:

1. Beim Chloriren einer Säure geht das Chlor an das dem Carboxyl zunächst gelagerte Kohlenstoffatom:

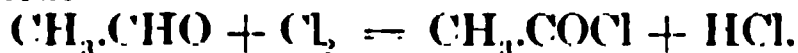


2. Etwas Aehnliches findet man beim Chloriren anderer sauerstoffhaltiger Körper: das Chlor geht vorzugsweise an das mit Sauerstoff verbundene Kohlenstoffatom.

Beim Chloriren von Aether ($\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$) z. B. entsteht Monochloräther: $\text{CH}_3\text{CHClO.C}_2\text{H}_5$. Daher wirkt das Chlor auch auf Alkohole nicht chlorirend ein, indem es sich des bei Hydroxyl befindlichen Wasserstoffes bemächtigt:



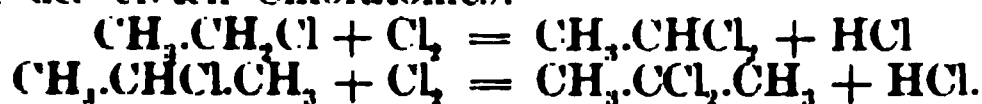
und nun erst erfolgt Substitution:



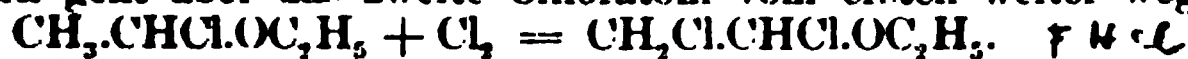
3. Bei der Einwirkung von Chlor auf Kohlenwasserstoffe $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ geht das Chlor vorzugsweise an das wasserstoffärmste Kohlenstoffatom. Zwar erhält man beim Chloriren von Propan C_3H_8 normales Chlorpropyl $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$, aber nebenbei entsteht au

lares Chlorpropyl $\text{CH}_3\text{CHClCH}_3$. Isobutan $(\text{CH}_3)_3\text{CH}$ giebt mit Chlor nur tert-Butylchlorid $(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$ (BUTLEROW).

Tritt ein zweites Chloratom in das Molekül eines Körpers ein, so lagert es sich in die Nähe des ersten Chloratoms:

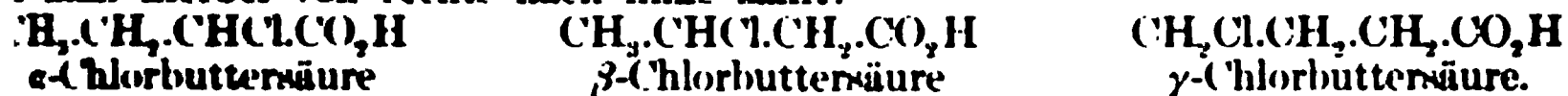


deren Fällen geht aber das zweite Chloratom vom ersten weiter weg:

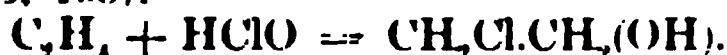


Neben der Wirkungsweise des freien Chlors ist jene des Chlors bei Gegenwart von Jod, d. h. des Chlorjods. So geht Isopropylchlorid $\text{CH}_3\text{CHClCH}_3$ beim Behandeln mit Chlor in Acetonchlorid $\text{CH}_3\text{CCl}_2\text{CH}_3$ über, bei der Einwirkung von Chlorjod in aber Propylenchlorid $\text{CH}_3\text{CHClCH}_2\text{Cl}$.

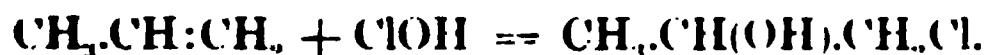
Die isomeren Chlorderivate werden durch die Buchstaben α , β etc. unterschieden, man hierbei von rechts nach links zählt:



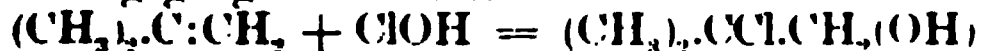
1. Unterchlorige Säure. Die unterchlorige Säure lagert sich direct an ungesättigte Kohlenstoffatome an (CARLUS, A. 126, 195):



Bei geht das Hydroxyl meist an das wasserstoffärmste Kohlenstoffatom (MARKOWNIKOW, Z. S. 23):



findet auch das Entgegengesetzte statt:



HENRY (B. 9, 1033) glaubt daher den Satz aufstellen zu können: die Gruppe $\text{C}:\text{CH}_2$ verbindet sich mit HClO zu $-\text{CHClCH}_2(\text{OH})$.

Zur Darstellung von unterchloriger Säure füllt man Flaschen von einem Liter mit luftfreiem Chlorgas und setzt dann jeder Flasche im Dunkeln 15 g vorher erhitzt gewesenes, und mit wenig Wasser angerührtes, gelbes Quecksilberoxyd zu.

Die Flaschen werden mit gläsernen Stöpseln verschlossen und geschüttelt, nach 24 Stunden ist die Reaktion beendet, und man benutzt direct die 2–3% HClO haltende Flüssigkeit (CARLUS).

Die Anlagerung von HClO an ungesättigte Säuren ist auch derart ausgeführt worden, dass man die Säuren in überschüssiger Soda löste und dann Chlor einleitete.

Chlorkalk wirkt (in wässriger Lösung) chlorirend, namentlich auf Säuren. Benzoesäure geht beim Kochen mit Chlorkalklösung in gechlorte Benzoesäuren über.

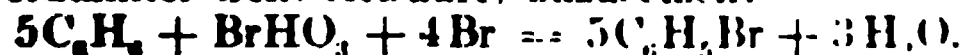
Bei der Destillation von Nitrokörpern mit Chlorkalklösung wird Chlorpikrin $(\text{NO}_2)_2\text{C}_2\text{H}_4$ erhalten.

1. Chromylchlorid, CrO_2Cl_2 . Chromylchlorid wirkt auf organische Substanzen sehr ein; häufig unter Verkohlungs- und sogar Entzündung. Zweckmässig wird das Chromylchlorid mit Eisessig verdünnt. Es wirkt dann gleichzeitig oxydirend und chlorirend ein (FASJES, B. 2, 632). Benzol C_6H_6 geht damit in Trichlorchinon $\text{C}_6\text{HCl}_3\text{O}_2$ über, Acetalin entsteht Dichlornaphtochinon $\text{C}_{10}\text{H}_4\text{Cl}_2\text{O}_2$, aber Toluol C_7H_8 wird nur zu Toluolsäureanhydrid $(\text{C}_7\text{H}_5\text{O})_2\text{O}$ oxydirt (C.). — Nach ETARD (J. 1877, 326) wird Toluol mit Chromylchlorid in Bittermandelöl $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}$ und Benzylchlorid $\text{C}_7\text{H}_7\text{Cl}$ übergeführt; Benzol in Nitrotoluchinon $\text{C}_7\text{H}_6(\text{NO}_2)_2\text{O}_2$. — Er erklärt die Wirkung des Chromylchlorids durch das Schema: $4\text{CrO}_2\text{Cl}_2 = 2\text{CrCl}_3 + 2\text{CrO}_3 + \text{O}_2 + \text{Cl}_2$. Dabei wirkt der Sauerstoff auch noch das Chromsäureanhydrid oxydirend (Bl. 28, 276).

2. Brom. Das Brom verhält sich organischen Substanzen gegenüber genau wie Chlor, wirkt es schwächer ein, und deshalb ist, zur erfolgreichen Bromirung, bei höherer Temperatur und höherem Druck zu arbeiten. Die zu bromirenden Substanzen werden mit Brom in zugeschmolzenen Röhren erhitzt. Um den hierbei entstehenden Druck (das Auftreten von HBr bedingt) zu vermindern, setzt man dem Gemenge von Substanz und Brom etwas Wasser hinzu. Ein Zusatz von viel Wasser könnte indessen vermieden werden, da das Brom nebenbei auch oxydirend auf die Substanz einwirkt.

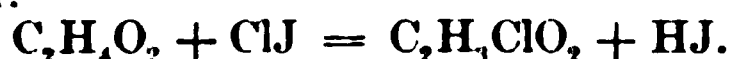
Um das Einschmelzen in Röhren zu umgehen, empfiehlt DAMOISEAU (Bl. 27, 114) ein Gemenge von Brom und Substanz auf bis zu 250–400° erhitzte Thierkohle zu tropfen.

RAFFY (B. 8, 1044) fand es für die Darstellung von gebromtem Benzol $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ zweckmässig, dem Gemenge von Brom und Benzol Bromsäure (d. h. ein Gemenge von Bromat und verdünnter Schwefelsäure) zuzusetzen:



Man verwendet etwas mehr Bromat und etwas weniger freies Brom anzuwenden, als theoretisch erforderlich ist.

in diesem Falle nur dann eine Addition von Chlorjod zu bewirken, wenn man wässriger Lösung anwendet. Das freie Chlorjod wirkt auf gesättigte Körper chlorirend ein:

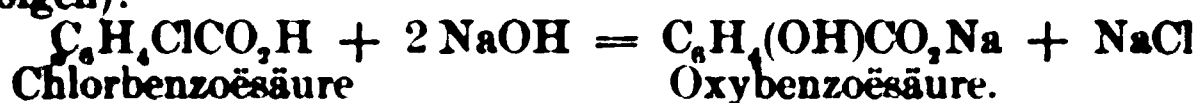


Indirekte Oxydation.

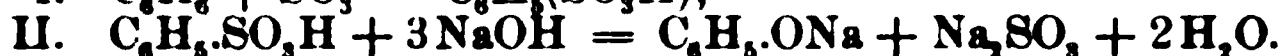
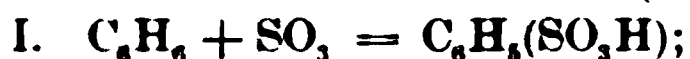
Um einen Körper ein Atom Sauerstoff anzulagern, ersetzt man in demselben ein Atom Wasserstoff durch Chlor, Brom oder Jod und tauscht dann das Haloïd oxyd aus. Diese Reaktion ist von allgemeinsten Anwendbarkeit.



Haloïd nur locker am Kohlenstoff gebunden, so kocht man den Körper mit Silberoxyd. Dadurch wird sofort alles Haloïd als unlösliches Haloïdsilber entfernt. Oder man kocht mit Kali- oder Natronlauge (wässriger oder alkoholischer). In Fällen genügt es, die Substanz mit viel Wasser zu kochen; Glykolsäure kocht man z. B. am bequemsten durch Kochen von Chloressigsäure $C_2H_3ClO_2$ in Wasser. Ist der Körper sehr resistent, so erhitzt man ihn mit viel Wasser im offenen Rohr. Sehr beständige Haloïdderivate — die meisten Substitutionsaromatischen Reihe gehören hierher — zerlegt man durch Schmelzen mit Aetzwasser mit Aetznatron (da beim Schmelzen mit Aetzkali oft molekulare Umwandlungen erfolgen):



Um Wasserstoff im Molekül der zu oxydirenden Substanz durch ein Haloïd zu ersetzen, kann man auch den Schwefelsäurerest SO_3H einführen. (Letzteres gelingt leicht durch Erhitzen der Substanz mit rauchender oder wasserfreier Schwefelsäure). Die entschwefelte Säure wird dann mit NaOH (oder KOH) verschmolzen:



Die indirekte Anlagerung von Sauerstoff ist besonders bequem in der aromatischen Reihe ausführbar.

Indirekte Wasserstoffentziehung. Man ersetzt den Wasserstoff durch Jod und entfernt das Jod durch Erhitzen mit Silber oder mit Natrium.



Wenn zwei Atome Chlor oder Brom an zwei verschiedene Kohlenstoffatome gebunden sind, so können dieselben durch bloßes Erhitzen mit Jodkalium herausgenommen werden (BERTHELOT, Z. 1868, 257):



Man fürchtet, dass das freiwerdende Jod eine secundäre Reaktion bewirkt, so setzt man eine Menge von Substanz und Jodkalium fein zertheiltes Kupfer hinzu (BERTHELOT, Z. 1868, 257).

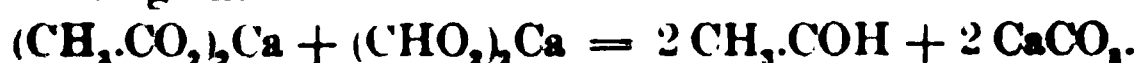
Wenn beide Haloïde an ein und dasselbe Kohlenstoffatom gebunden sind, so werden sie leicht eliminiert:



II. Reduktionen.

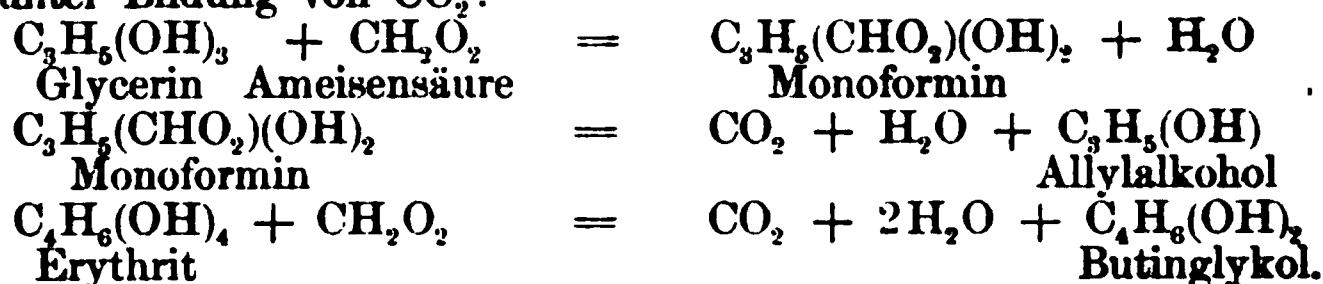
Die Reduktionen rechnen wir: 1. Entziehung von Sauerstoff; — 2. Anlagerung von Wasserstoff; — 3. Austausch von Sauerstoff gegen Wasserstoff.

Entziehung von Sauerstoff. Gesättigte einbasische Säuren $C_nH_{2n}O_2$ und $C_nH_{2n-2}O_2$, Aldehyde $C_nH_{2n}O$ und $C_nH_{2n-2}O$ übergeführt, wenn man ihre Calciumsalze im Vacuum glüht.

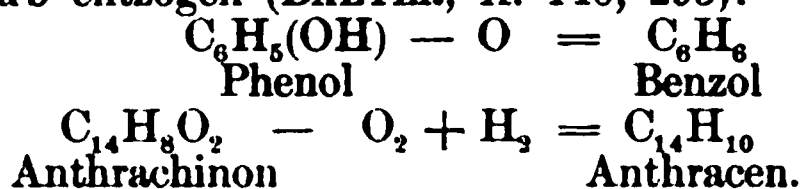


Umwandlung in primäre Alkohole. Gesättigte Alkohole verlieren beim Kochen mit Ameisensäure H_2O (HENNINGER, B. 7, 264). Aus einem n-basischen Alkohol entsteht ein n-2basischer Alkohol. Die Reaktion ist nur möglich, wenn der Alkohol

sich zunächst mit der Ameisensäure verbindet. Der entstandene Ameisensäure-A. zerfällt dann unter Bildung von CO_2 :



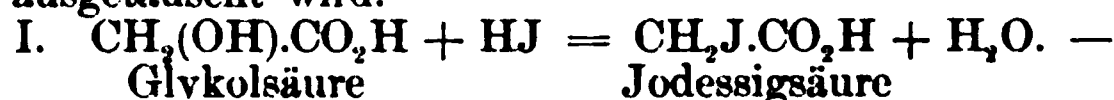
2. Den Phenolen und Chinonen in der aromatischen Reihe wird der Sauerstoff d. Glühen mit Zinkstaub entzogen (BAEYER, A. 140, 295):



Bei den Phenolen besteht die Reaktion in einer einfachen Sauerstoffentziehung. Chinone liefern mit Zinkstaub den zugehörigen Kohlenwasserstoff, indem sie den erforderlichen Wasserstoff einem anderen Moleküle des Chinons entnehmen.

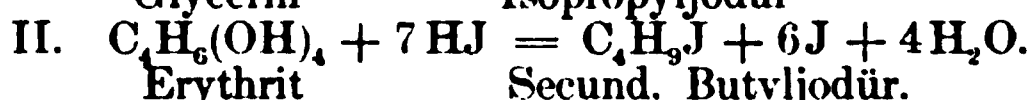
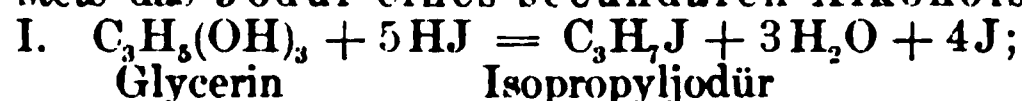
Die Reduktion mit Zinkstaub wird so ausgeführt, dass man die möglichst reine (LIEBERMANN, CHOJNACKI, A. 162, 327) Substanz mit 30—50 Thln. Zinkstaub in das Gemenge in eine an einem Ende zugeschmolzene Verbrennungsröhre bringt und den Zinkstaub (einige Zoll weit) darauf giebt. Man erzeugt durch Aufklopfen der Röhre nicht zu enge Rinne, erhitzt erst den reinen Zinkstaub zum schwachen Rothglühen dann nach und nach das Gemisch (GRAEBE, LIEBERMANN, A. Spl. 7, 297).

3. Ein ganz allgemein anwendbares Mittel zur Entziehung des Sauerstoffes aus Hydroxylgruppe OH (nur nicht im Carboxyl CO.OH) ist Jodwasserstoff. Die Reaktion beruht darauf, dass die Hydroxylgruppe zunächst gegen Jod und das Jod dann wieder gegen Wasserstoff ausgetauscht wird.

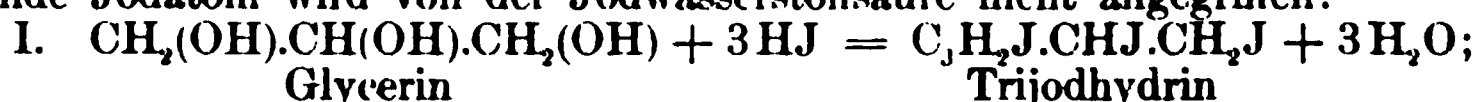


Zur Ausführung der Reaktion benutzt man überschüssige gesättigte Jodwasserstoffsäure. Je stärker diese Säure ist, um so leichter erfolgt die Reduktion. Die Wirksamkeit des Reagenzes wird gesteigert, wenn man der Säure noch (rothen) Phosphor zusetzt. Der frei werdende Jod geht dann wieder in HJ über, und man kann daher mit einer derselben Menge Säure viel mehr Substanz reduciren.

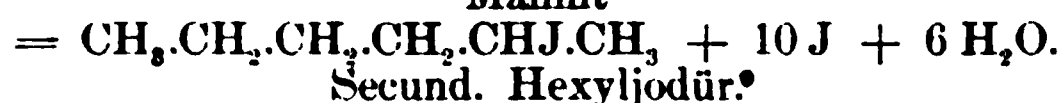
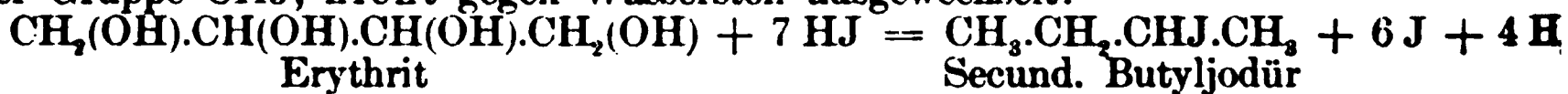
Beim Kochen von mehratomigen Alkoholen $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{O}_x$ mit überschüssiger Jodwasserstoffsäure entsteht stets das Jodür eines secundären Alkohols $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{O}$.



Zunächst verbindet sich auch hier der Alkohol mit HJ zu dem entsprechenden Jodäther, das Letztere wird aber im Momente der Bildung gleich weiter zerlegt, und nur das am CH haftende Jodatome wird von der Jodwasserstoffsäure nicht angegriffen:

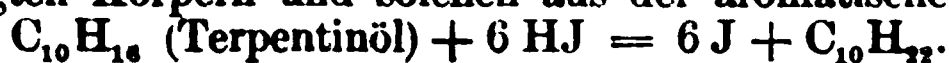


Bei vier- bis sechsatomigen Alkoholen wird nur ein, und zwar das vorletzte Jodatome der Gruppe CHJ, nicht gegen Wasserstoff ausgewechselt:



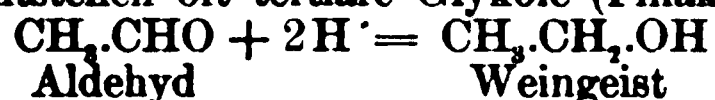
Statt der wässrigen Jodwasserstoffsäure ist es zuweilen bequemer ein Gemenge von phosphor PJ_3 und Wasser anzuwenden.

Unter Anwendung eines grossen Ueberschusses (80—100 Thle. auf 1 Thl. Substanz) an höchst concentrirter Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 2,026 bei 14° ; 10 Ccm. d. Säuren halten 13,6 g HJ) und hoher Temperatur ($275-280^\circ$) hat BERTHELOT (Bl. 10, nicht nur gesättigte Alkohole, Basen, sondern auch Säuren schliesslich in Kohlenwasserstoffe $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ übergeführt (Bl. 9, 8, 91, 104, 178, 265, 455; 11, 3, 98). Das Gelingen gelang mit ungesättigten Körpern und solchen aus der aromatischen Reihe:



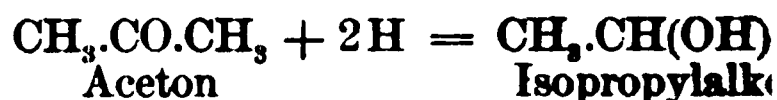
1. Direkte Anlagerung von Wasserstoff an Aldehyde RCOH, Ketone I und ungesättigte Säuren.

Die Aldehyde gehen in primäre, die Ketone in secundäre Alkohole über: d entstehen oft tertiäre Glykole (Pinakone):



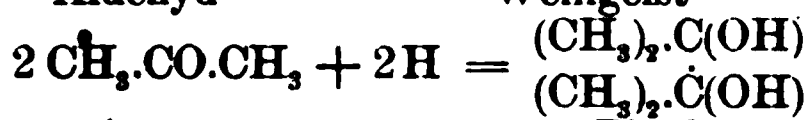
Aldehyd

Weingeist



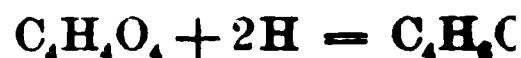
Aceton

Isopropylalk



Aceton

Pinakon

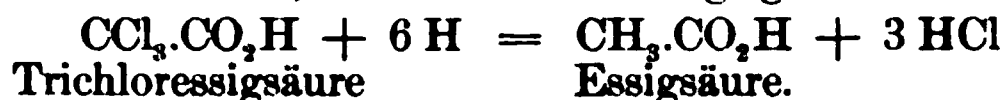


Fumarsäure

Bernsteins

Die ungesättigten Säuren $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}\text{O}_2$ nehmen zwar Brom leicht auf, nicht immer Wasserstoff. Crotonsäure $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCO}_2\text{H}$ und β -Crotonsäure $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CO}_2\text{H}$ verbinden sich z. B. nicht mit Wasserstoff, wohl aber die isomere Methakrylsäure $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{H}$. Auch die Säuren $\text{C}_n\text{H}_{2n-4}\text{O}_2$ nehmen beim Behandeln mit Natriumamalgam bloß zwei statt vier Atome Wasserstoff auf.

2. Austausch von Chlor, Brom oder Jod gegen Wasserstoff.

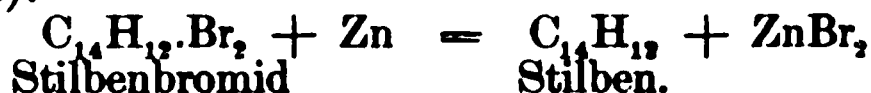


Trichloressigsäure

Essigsäure.

Die Haloide in einem Substitutionsprodukte lassen sich zwar zuweilen auch durch Zink und Salzsäure oder durch elektrolytisch entwickelten Wasserstoff gegen Wasserstoff austauschen, die Reaktion erfolgt aber selten so glatt und bequem wie mit Natriumamalgam. Dasselbe gilt von der Einwirkung des Jodwasserstoffes in hoher Temperatur (S. 69).

Zink. Die Wirkungsweise des Zinkes ist vielfach eine dem Natrium analoge; es entzieht den Haloïd-Additionsprodukten direkt das Haloïd (ZININ, Z. 1871, 28; SABANEJEV, B. 9, 180):



Stilbenbromid

Stilben.

Die Abtrennung des Haloïds scheint nur dann leicht zu erfolgen, wenn die Haloïd-Verbindungen nachbart gelagert sind (SABANEJEV). Gewöhnliches Propylenbromid $\text{CH}_3\text{CHBrCH}_3$ giebt an Zink leicht sein Brom ab, während normales Propylenbromid von Zink nicht angegriffen wird. (Die Einwirkung des Zink auf die Additionsprodukte wird sehr verlangsamt, wenn man in alkoholischer Lösung operirt.)

Ein Gemenge von Zink (Zinkstaub) und Natronlauge wirkt zuweilen Sauerstoff entziehend oder Wasserstoff anlagernd, wie Natriumamalgam.

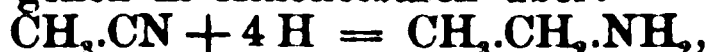
Ein Gemenge von Zink und Salz- oder Schwefelsäure bewirkt Wasserstoffaddition und vermag auch zuweilen in Substitutionsprodukten die Haloide gegen Wasserstoff auszutauschen.

In allen angeführten Fällen ist das Zink um so wirksamer, je feiner vertheilt ist; Zinkfeile reagiren daher viel schneller als granulirtes Zink, und Zinkstaub wieder leichter als Zinkfeile.

Der Zinkstaub (Gemenge von Zink mit 10—20% Zinkoxyd) wirkt auf Iod und Chinone bei Rothgluth sauerstoffentziehend (S. 68). Er kann in Verbindungen mit Kalilauge oder Säuren vorthellhaft zu Reduktionen benutzt werden; so namentlich zur Reduktion der Essigsäure. Gewisse Reduktionen gelingen nur in saurer Lösung. Wirkt das Gemenge von Zinn oder Zink und Salzsäure zu heftig ein, oder kann die Mineralsäure secundäre Reaktionen veranlassen, so empfiehlt es sich, Zinkstaub in Gegenwart von Essigsäure zu benutzen (Darstellung der Hydrazine $\text{R}_2\text{N.NH}_2$ aus Nitrosoderivaten).

Zinkstaub führt die Chloride der Sulfonsäuren (in alkoholischer Lösung) in saures Salz über. $2\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_2\text{Cl} + 2\text{Zn} = (\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_2)_2\text{Zn} + \text{ZnCl}_2$.

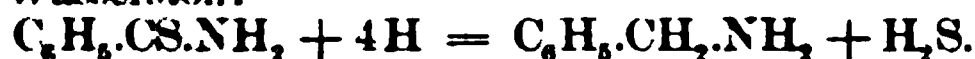
Zink und Schwefelsäure (oder Salzsäure). Obgleich das Gemenge von Zink und Salzsäure so gut Wasserstoff entwickelt, wie Natriumamalgam in Gegenwart von Wasser, ist die Wirkungsweise beider Reagenzien doch häufig eine verschiedene. In Substitutionsprodukten (gechlorten Säuren etc.) kann das Haloïd meist viel leichter durch Natriumamalgam gegen Wasserstoff ausgewechselt werden, als durch Zink und Salzsäure. Umgekehrt nehmen Säurenitrile R.CN bei der Einwirkung von Zink und Salzsäure zwei Atome Wasserstoff auf und gehen in Alkoholbasen über:



eine Reaktion, die mit Natriumamalgam nicht gelingt. Die Verschiedenheit des Verhaltens erklärt sich daraus, dass einmal (mit Natrium) die Reaktion in alkalischer Lösung vor sich geht, während ein anderes Mal (Zink und Salzsäure) in saurer Lösung vor sich geht. Da nun aus dem Säurenitril ein basischer Körper entsteht, so erfolgt die Wasserstoffaddition eben in saurer Lösung, weil die entstehende Base sich mit der Säure verbinden kann.

mit dem Natron. Wo es sich aber um Herausnahme eines Haloïds handelt, ist Metall Natrium wirksamer als das saure Gemisch von Zink und Salzsäure.

Das Gemenge von Zink und Schwefelsäure: 1) ersetzt in Thioamiden — CS.NH_2 — Schwefel durch Wasserstoff:



reducirt die Oxyde der Sulfide R_2SO zu Sulfiden



reducirt Sulfinssäuren $\text{R.SO}_2\text{H}$ und die Chloride der Sulfonsäuren $\text{R.SO}_2\text{Cl}$ zu Sulfiden:

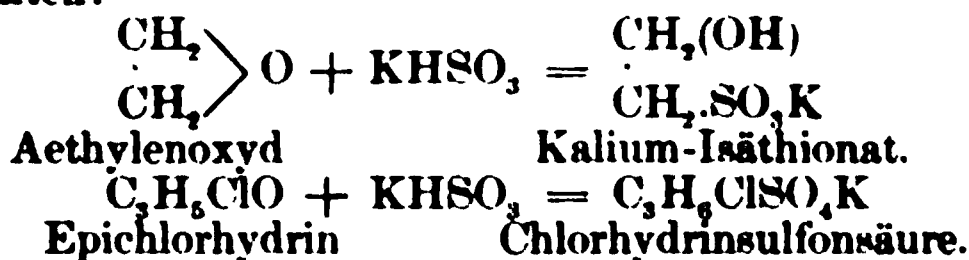


Dibrompropionsäure $\text{CH}_3.\text{CBr}_2.\text{CO}_2\text{H}$ wird von Zink und Schwefelsäure in Propion- übergeführt, aus β -Dibrompropionsäure $\text{CH}_3.\text{Br}.\text{CHBr}.\text{CO}_2\text{H}$ entsteht aber Akrylsäure $\text{H.CO}_2\text{H}$. Daraus scheint zu folgen, dass das Gemisch von Zink und Schwefelsäure nur dann substituierend einwirkt, wenn die beiden Haloïde mit einem und demselben Kohlenstoffatom verbunden sind (TOLLENS, A. 171, 325). Hiermit stimmt das Verhalten der Dichlor- und Dibromderivate gegen Jodkalium überein (S. 67).

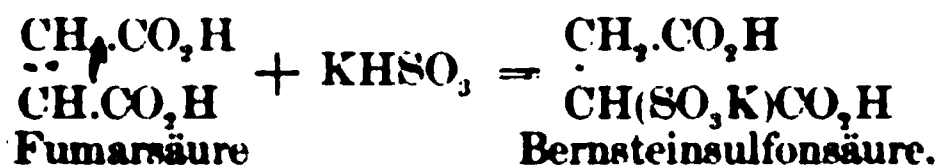
Schweflige Säure. Wirkt nur auf wenige Körper reducierend ein: Alloxan $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_4$, Alloxantin $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_4$ über, — Chinon $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$ in Hydrochinon $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$.

Als werthvolles Reagenz auf Aldehyde sind die Alkalibisulfite KHSO_3 etc. Die Aldehyde scheiden beim Schütteln mit einer concentrirten wässrigen Lösung von Alkalibisulfiten krystallinische schwer lösliche Additionsprodukte ab (BERTAGNINI, A. 85, 265). Man benutzt daher die Alkalibisulfite zum Nachweise, Abscheidung und Darstellung der Aldehyde. Erwärmt man die Doppelverbindungen mit verdünnter Salzsäure, so werden die Aldehyde in Freiheit gesetzt. Die gleiche Zerlegung kann durch Soda bewirkt werden; das Alkalicarbonat wirkt aber leicht verändernd auf den Aldehyd ein.

Alkalibisulfite lagern sich direkt an Körper an, die an zwei Kohlenstoffatome gebundenen Sauerstoff enthalten:



Alkalibisulfite lagern sich leicht an ungesättigte Säuren an, damit Sulfonsäuren entstehen:

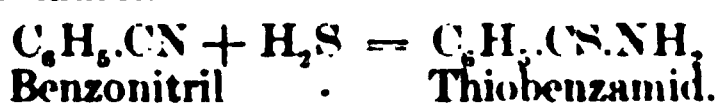


Die Aldehyde so verbinden sich einige Ketone (LIMPRICHT, A. 93, 238), wie es nur solche, welche eine Methylgruppe enthalten — $\text{CO}.\text{CH}_3$ mit Alkalibisulfiten zu löslichen Additionsprodukten. Letztere werden, wie die analogen Aldehydderivate, durch Alkalien oder Mineralsäuren in ihre Bestandtheile zerlegt. — Ammoniumsulfid wirkt auf einige Nitrokörper reducierend ein. Es erzeugt aus Nitronaphtalin $\text{C}_{10}\text{H}_7(\text{NO}_2)$ primäre Säuren $\text{C}_{10}\text{H}_7(\text{NH}_2)\text{SO}_3$.

Schwefelwasserstoff. Dient ganz allgemein zur Reduktion von Nitrokörpern. Wirkt aber auf Letztere nur bei Gegenwart eines Alkalis (meistens NH_3) ein. Enthält ein Körper mehrere Nitrogruppen, so wird durch den Schwefelwasserstoff erst eine, dann zweite Nitrogruppe in NH_2 übergeführt.

Schwefelwasserstoff wirkt auf einige andere Körper reducierend ein. Alloxan wird zu Alloxantin reducirt. Indigblau $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$ wird von Alkalisulfiden in Indigo $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$ übergeführt.

Schwefelwasserstoff addirt sich direkt an die Nitrile der aromatischen Säuren und erzeugt Amide der Thiosäuren:



Zur Darstellung solcher Thioamide löst man das Nitril in Alkohol, giebt etwas (alkoholische) Ammoniak hinzu und leitet H_2S hindurch.

Beim Behandeln der Thioamide mit Zink und Schwefelsäure wird der Schwefel gegen Wasserstoff ausgetauscht: es entstehen Alkoholbasen. Durch diese Reaktion gelingt es, diese in Derivate der zugehörigen Alkohole überzuführen:

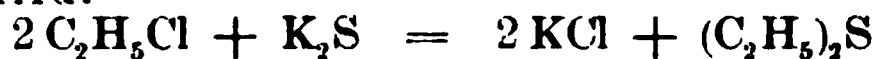


4. Die Aldehyde tauschen beim Einleiten von Schwefelwasserstoff ihren Sauerstoff gegen Schwefel aus:

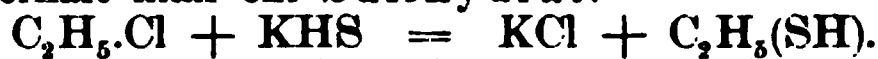


Einige Aldehyde liefern daneben Additionsprodukte mit H_2S .

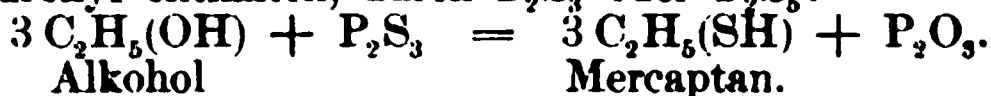
Sulfide. Um in einen organischen Körper (zweiwerthigen) Schwefel einzuführen behandelt man seine Haloïdderivate mit Alkalisulfiden. Wendet man Schwefelkalium an, so entsteht ein Sulfid:



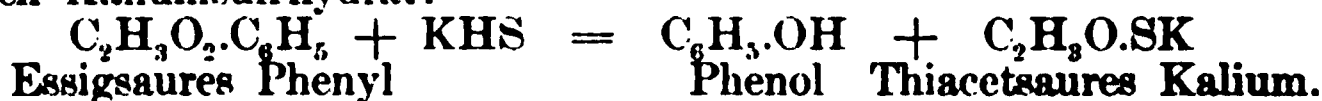
mit Kaliumsulfhydrat erhält man ein Sulfhydrat:



Der Austausch von Sauerstoff gegen Schwefel erfolgt bei den Aldehyden durch H_2S , Körpern, welche Hydroxyl enthalten, durch P_2S_3 oder P_2S_5 :



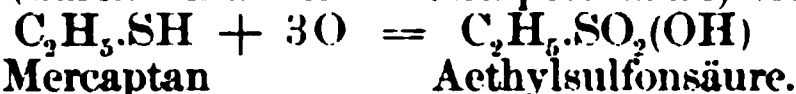
Um aus Säuren Thiosäuren zu erzeugen, d. h. die Carboxylgruppe COOH in CO.SH umzuwandeln, bindet man die Säuren an Phenol $\text{C}_6\text{H}_5.\text{OH}$ und zerlegt Phenolester durch Kaliumsulfhydrat:



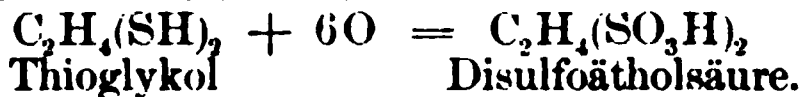
Die Sulfide besitzen sämtlich einen unangenehmen Geruch. Alle Sulfide und Sulfhydrate werden durch Salpetersäure oxydirt. Die Sulfide R_2S gehen hierbei in indifferenten Oxyde über und endlich in Sulfone über:



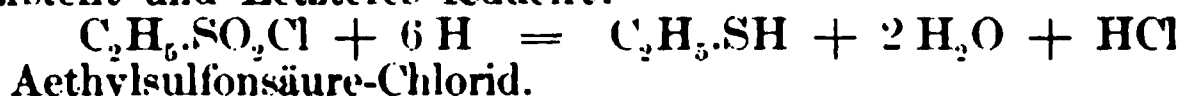
Beim Behandeln mit Zink und Schwefelsäure werden Oxyde wieder in Sulfide übergeführt. Die Sulfhydrate gehen (durch Behandeln mit Salpetersäure) sofort in Sulfonsäuren über:



Dabei lagern sich an jedem Schwefelwasserstoffrest SH drei Atome Sauerstoff an:



Die Sulfonsäuren können nicht durch das Gemenge von Zink und Schwefelsäure wie die Sulfhydrate übergeführt werden. Dies gelingt nur, wenn man aus der Sulfonsäure das Chlorid darstellt und Letzteres reducirt:



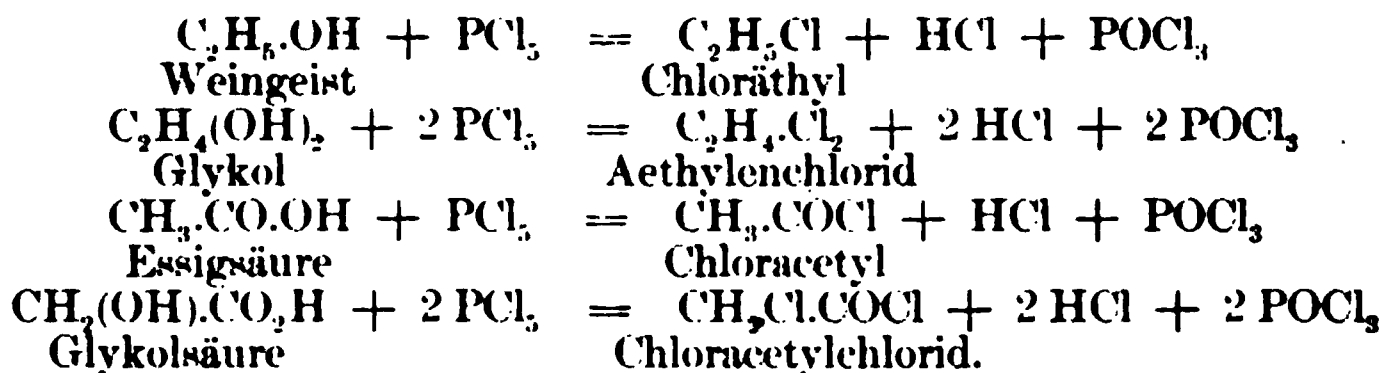
In den Sulfiden RSR'_1 ist zweiwerthiger Schwefel enthalten, und deshalb verbinden sich dieselben direkt mit Brom, Jod, Metallsalzen und zuweilen mit Alkoholjodüren.

In den Sulfhydraten wird der Wasserstoff des HS -Restes leicht durch Metalle vertreten. Lässt man auf die Natriumverbindung eines Sulfhydrates Jod einwirken, erhält man Bisulfide:



III. Phosphorchloride.

Phosphorpentachlorid PCl_5 wird ganz allgemein benutzt, um die Hydroxylgruppe gegen Chlor auszutauschen:



Ist der Wasserstoff des Hydroxyls durch Alkoholradikale vertreten, so wirkt PCl_5 nicht oder nur sehr schwer ein. Auf Aether $\text{C}_2\text{H}_5.\text{O.C}_2\text{H}_5$ ist PCl_5 in der Kälte ohne Wirkung. Anissäure verhält sich gegen PCl_5 wie eine einbasische Säure:



Anisol $C_6H_5.O.CH_3$ liefert bei der Einwirkung von PCl_5 ein Chlorsubstitutionsprodukt:

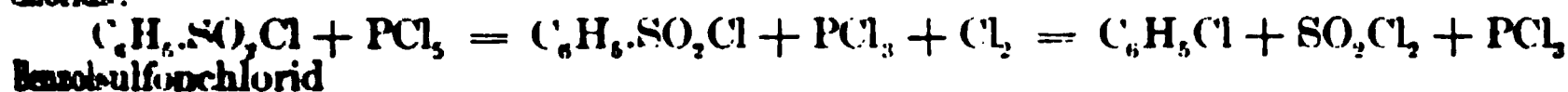


Die Chloride der aromatischen Sulfonsäuren verlieren beim Behandeln mit überschüssigem PCl_5 in der Hitze leicht SO_2 ; das Chlor der Gruppe SO_2Cl gelangt dadurch an Kohlenstoff, und es entstehen Substitutionsprodukte:

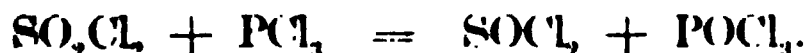


Benzoënsulfonsäure-Chlorid Chlorbenzoylchlorid.

MICHAELIS (B. 5, 929) erklärt diese Reaktion durch ein Zerfallen des Phosphorpentachlorids:

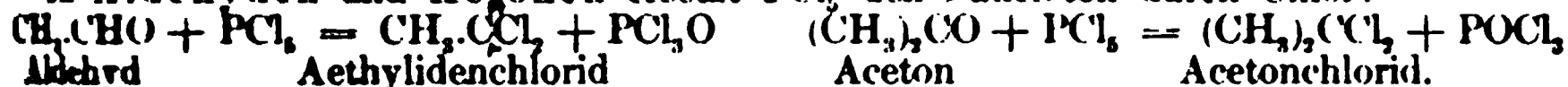


Benzoënsulfonchlorid



Als Nebenprodukt wird Thionylchlorid $SOCl_2$ (KEKULÉ, BARBAGLIA, B. 5, 876) und nicht Sulfurylchlorid SO_2Cl_2 gebildet.

In Aldehyden und Ketonen ersetzt PCl_5 den Sauerstoff durch Chlor:

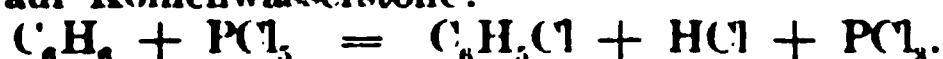


Aldehyd Aethylidenchlorid

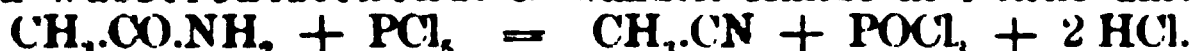
Aceton

Acetonchlorid.

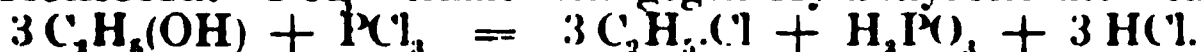
Bei höherer Temperatur zerfällt das Pentachlorid leicht in Trichlorid und Chlor und wirkt dann chlorirend, z. B. auf Kohlenwasserstoffe:



PCl_5 wirkt auch wasserentziehend: es wandelt Amide in Nitrile um:



Phosphortrichlorid. PCl_3 verhält sich gegen Hydroxylderivate dem PCl_5 ähnlich:

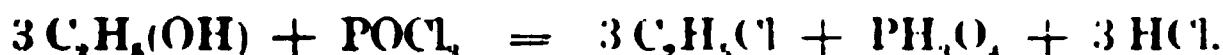


Es kann besonders vortheilhaft zur Darstellung von Säurechloriden verwendet werden:

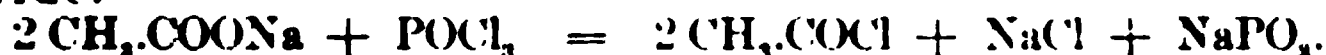


Ein Mol. PCl_3 liefert also drei Mol. Säurechlorid, während ein Mol. PCl_5 nur ein Mol. Säurechlorid erzeugt.

Phosphoroxychlorid $POCl_3$ erzeugt mit Alkoholen Chloride, ist aber ohne Wirkung auf Säuren:



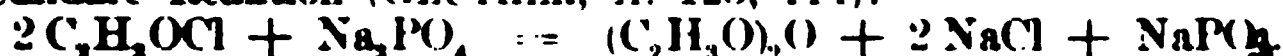
Gegen wirkt Phosphoroxychlorid auf die (Natrium-)Salze der Säuren ein und erzeugt Säurechloride:



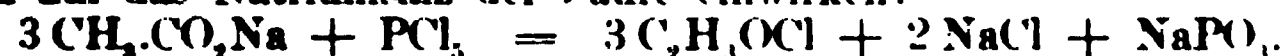
In dieser Reaktion entsteht kein orthophosphorsaures Salz, etwa nach der Gleichung:



Wie bekanntlich das Trinatriumsalz sehr unbeständig ist. Im vorliegenden Falle erfolgt sofort eine secundäre Reaktion (GEUTHER, A. 123, 114):



Es ist dies eine vortheilhafte Darstellungsweise von Säurechloriden, namentlich in Verbindung mit der Einwirkung von PCl_5 . Man lässt nämlich das PCl_5 nicht auf die freie Säure, sondern auf das Natriumsalz der Säure einwirken:



Man erhält also von einem Molekül PCl_5 drei Moleküle Säurechlorid.

Wendet man auf ein Molekül $POCl_3$ (oder PCl_3) die doppelte Menge Salz an, so erhält man statt der Chloride Säureanhydride:



Es entstehen natürlich zuerst Säurechloride; diese wirken aber im Momente des Freiwerdens auf die Salze ein und erzeugen Anhydride. Säureanhydride werden sehr häufig mittelst $POCl_3$ dargestellt.

PCl_5 wirkt auch unter Umständen wasserentziehend.

Fluorbor wandelt Campher $C_{10}H_{16}O$ in Cymol $C_{10}H_{14}$ um und verbindet sich direkt mit Aldehyden und Ketonen (LANDOLPH, B. 12, 1578).

IV. Schwefelsäure.

Die gewöhnliche concentrirte Schwefelsäure wirkt im Ueberschuss in der Hitze gewandt — auf die Alkohole $C_nH_{2n+2}O$ wasserentziehend ein: es entstehen die ungesättigten Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} . Mit wenig Schwefelsäure behandelt, liefern die primären Alkohole unbeständige Aetherschwefelsäuren:

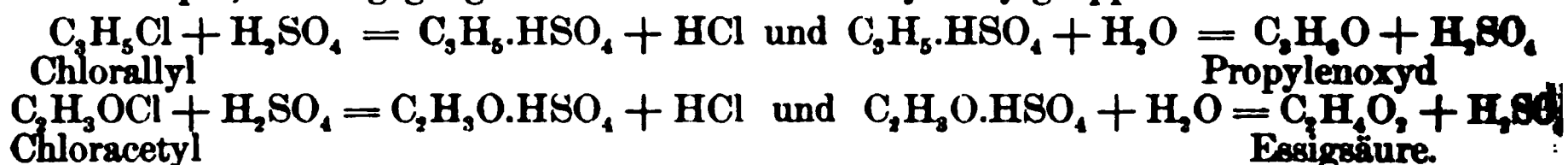


Holzgeist

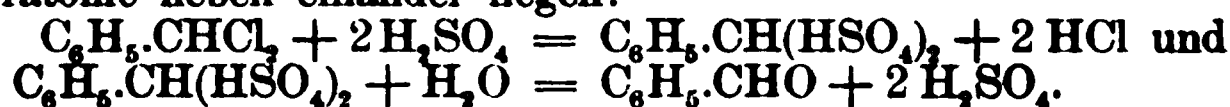
Methylschwefelsäure.

Concentrirte Schwefelsäure wirkt auf ungesättigte Körper (Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} , Terpene $C_{10}H_{16}$...) polymerisirend ein: C_4H_8 geht in C_8H_{16} , $C_{12}H_{24}$ über etc. Oft ist es genügend die Körper mit der Säure zu schütteln, um sie in polymere Verbindungen überzuführen.

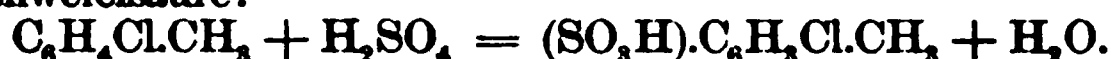
Sehr bemerkenswerth ist das Verhalten von Chloriden gegen concentrirte Schwefelsäure (OPPENHEIM, A. Spl. 6, 371). Beim Erwärmen gewisser Chloride mit concentrirter H_2SO_4 entweicht Salzsäure; destillirt man den Rückstand mit Wasser, so erhält man einen Körper, hervorgegangen durch Eintritt der Hydroxylgruppe an die Stelle von Chlor.



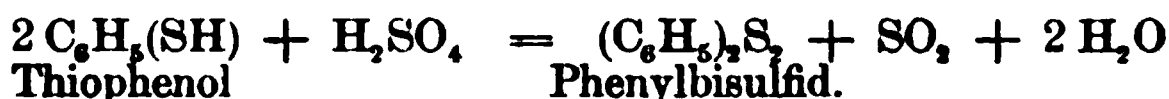
Am leichtesten erfolgt diese Reaktion, wenn das Chlorid sauerstoffhaltig ist oder auch wenn zwei Chloratome neben einander liegen:



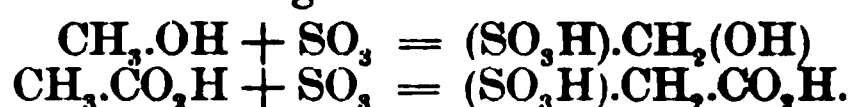
Auf Chloressigsäure $CH_2Cl.CO_2H$ ist indessen die Schwefelsäure ohne Wirkung; auch Chlorderivate der aromatischen Reihe, welche das Chlor im Kern enthalten, scheiden beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure keine Salzsäure ab, sondern verbinden sich direkt mit der Schwefelsäure:



Auf Sulfhydrate wirkt concentrirte Schwefelsäure oxydirend ein: es entstehen Bisulfide:

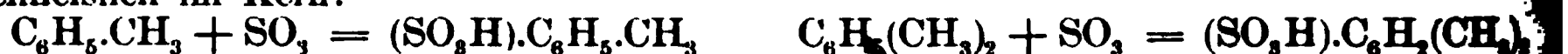


Schwefelsäureanhydrid verbindet sich direkt mit fast allen Substanzen; es scheidet ein Atom Wasserstoff aus und erzeugt eine Sulfonsäure:



In niedriger Temperatur und bei gewöhnlichem Druck bildet sich zunächst eine Monosulfonsäure, in höherer Temperatur und bei gesteigertem Druck entstehen Di- und sogar Trisulfonsäuren.

Bei aromatischen Substanzen erfolgt die Anlagerung des Schwefelsäureanhydrides ausschließlich im Kern:

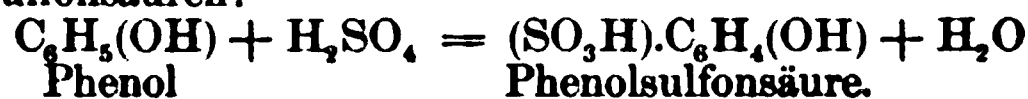


Die Anlagerung der SO_3 -Gruppe an Kohlenstoff erfolgt so leicht, dass man nur sehr gezwungen ist, Schwefelsäureanhydrid anzuwenden. In der Mehrzahl der Fälle genügt rauchende Schwefelsäure anzuwenden:



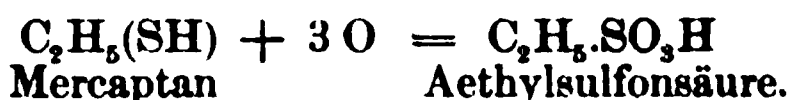
Für die Zwecke der Technik kann statt der rauchenden Schwefelsäure Natriumpyrosulfat $Na_2S_2O_7$ allein oder gemengt mit Vitriolöl benutzt werden. Nur muss dann das Gemisch der Körper auf 200—250° erhitzt werden (GIRARD, Bl. 25, 333).

Kohlenwasserstoffe der aromatischen Reihe, namentlich die relativ wasserlöslichen (Naphtalin $C_{10}H_8$...), und besonders Phenole, verbinden sich schon mit gewöhnlicher Schwefelsäure zu Sulfonsäuren:

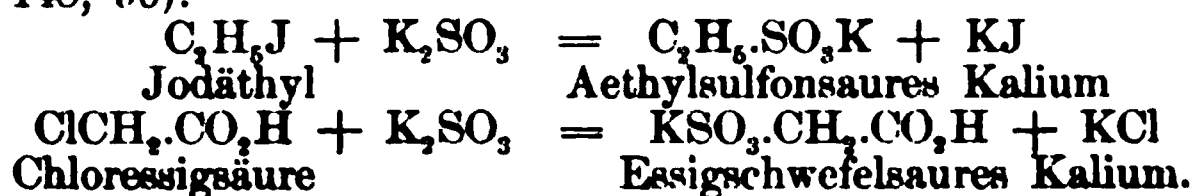


(Primäre Alkohole der Fettreihe geben nur mit rauchender Schwefelsäure oder mit SO_3 Sulfonsäuren).

Sulfonsäuren werden ausserdem gebildet: 1. durch Oxydation der Sulfhydrate mit Salpetersäure:

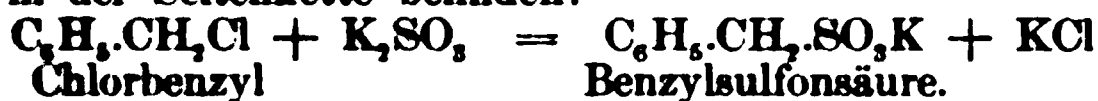


2) Beim Kochen von Chloriden, Bromiden oder Jodiden mit Alkalisulfiden (STRECKER, A. 148, 90):



Praktisch ist es, die Reaktion mit Ammoniak-sulfid auszuführen (HEMMLER, A. 168, 145), weil dann das Nebenprodukt (NH_4Cl) leicht durch Kochen mit Bleigewegschafft werden kann.

der aromatischen Reihe gelingt diese Bildungsweise der Sulfonsäuren nur, wenn die Seitenkette sich in der Seitenkette befinden:



Die Sulfonsäuren sind kräftige, sehr beständige Säuren, die beim Kochen mit concentrirter Salpetersäure unverändert bleiben und nur beim Schmelzen mit Aetzkali den Sulfon- SO_3H gegen HO austauschen:



Die Salze der Sulfonsäuren sind meist in Wasser leicht löslich; sie geben daher mit Silber- oder Bleisalzen keine Niederschläge, wie die löslichen Sulfate der Mineralchemie. Um die Sulfongruppe SO_3H allen Sauerstoff zu entziehen, führt man die Säuren (durch Erhitzen mit PCl_5) in Chloride über und kocht dann Letztere mit Zink (oder Zinn) zusammen:

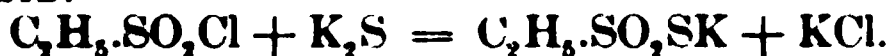


Leitet man die Chloride der Sulfonsäuren mit Natrium oder Zinkstaub, so entstehen die Sulfinsäuren:



Die Sulfinsäuren sind viel weniger beständig als die Sulfonsäuren. Zwar trennt sich in ihnen der Schwefel nicht leicht vom Kohlenstoff los, aber sie werden von Sauerstoff leicht oxydirt und in Sulfonsäuren übergeführt. Das Gemenge von Zink und Essigsäure reducirt die Sulfinsäuren direkt zu Sulfhydrate.

Leitet man ein Sulfonsäurechlorid auf Kaliumsulfid einwirken, so erhält man ein sulfonsaures Salz:



Die Sulfonsäuren $\text{R}\cdot\text{SO}_3\text{SH}$ sind wenig beständig.

Verdünnte Schwefelsäure spaltet bei Siedehitze Säurenitrile $\text{R}\cdot\text{CN}$ und Säureamide $\text{R}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2$ in Ammoniak(sulfat) und freie Säuren:



Substituirte Säureamide, die von schwachen Basen deriviren (z. B. Dinitro-Acetanilid $\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2$), werden beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure nur langsam gespalten. Weit rascher erfolgt die Spaltung in Säure und Base, wenn man das Amid in verdünnter Schwefelsäure auf dem Wasserbade erhitzt und dann zur Lösung Wasser zusetzt.

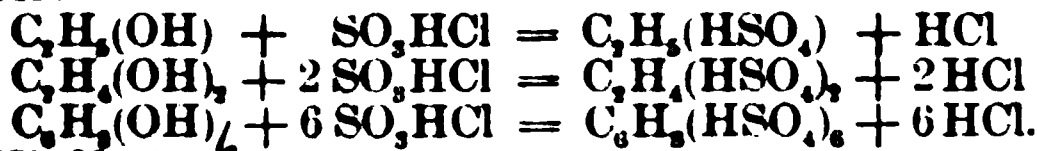
Die meisten Glykoside zerfallen beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure unter Bildung von Glykose:



Interessant an der Zerlegung der Glykoside ist, dass die Schwefelsäure mit keinem der Spaltungsprodukte in Verbindung tritt.

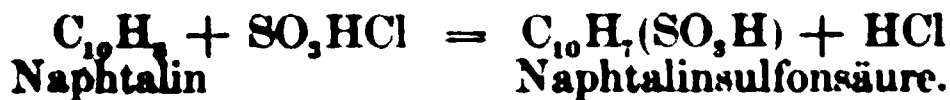
In allen oben angeführten Reaktionen kann die verdünnte Schwefelsäure durch verdünnte Salzsäure ersetzt werden. In gewissen Fällen erfolgt sogar die Umwandlung der Säure leichter als mit Schwefelsäure.

Sulfuryloxychlorid $\text{SO}_2\text{HCl} = \text{OH}\cdot\text{SO}_2\text{Cl}$. Verbindet sich mit primären Alkoholen bei der Kälte und bildet Aetherschwefelsäuren. Jede Hydroxylgruppe geht in HSO_4 über:

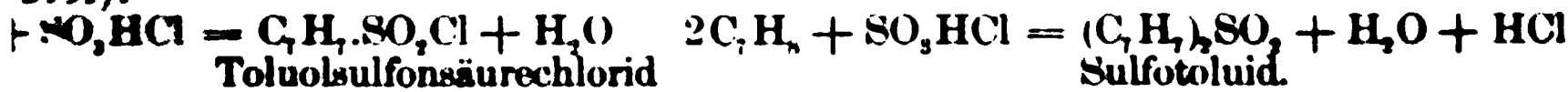


BOSS, J. pr. [2] 20, 1).

Auf Kohlenwasserstoffe der aromatischen Reihe wirkt Sulfuryloxychlorid ähnlich wie Schwefelsäureanhydrid, aber ruhiger. Das Hauptprodukt sind Sulfonsäuren (ARMSTRONG, B. 4, 356):

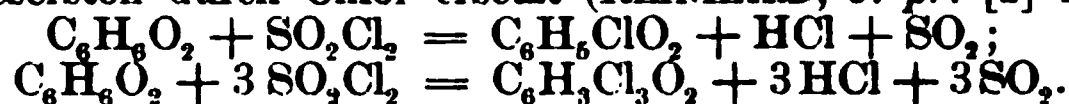


Man entstehen auch häufig Sulfonsäurechloride und etwas Sulfone (BECKURTS, OTTO, B. 11, 2058):

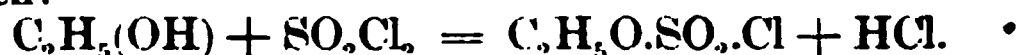


Die Darstellung von Sulfuryloxychlorid leitet man Salzsäuregas in krystallisirte, verdünnte Schwefelsäure (mit 38–39% SO_3) und destillirt. Siedepunkt von SO_2HCl : BECKURTS, OTTO, B. 11, 2058).

Sulfurylchlorid SO_2Cl_2 wirkt vorzugsweise chlorirend ein. Es erzeugt mit Benzol oder Phenol Chlorbenzol resp. Chlorphenol (DUBOIS, Z. 1866, 705). Aus Aceton entsteht Mono- und Dichloraceton (ALLIEN, B. 11, 567), aus Anilin entsteht Trichloranilin (WERNER, HÖFFER, J. pr. [2] 16, 449). Im Resorcin $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$ wird durch jedes Molekül SO_2Cl_2 je ein Atom Wasserstoff durch Chlor ersetzt (REINHARD, J. pr. [2] 17, 322):

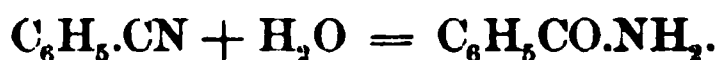


Auf primäre Alkohole $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{O}$ wirkt Sulfurylchlorid ein unter Bildung von Aetherschwefelsäure-Chloriden:



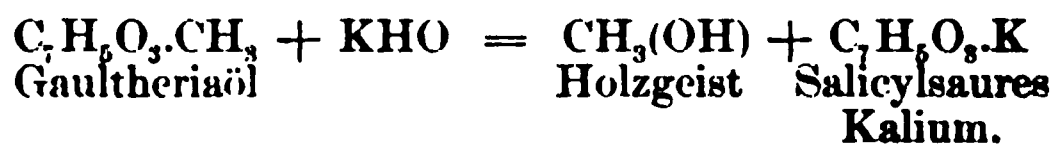
V. Alkalien.

Wässrige **Kalilauge** oder **Natronlauge** spalten — ähnlich wie verdünnte Salzsäure oder Schwefelsäure — Säureamide und Säurenitrile in Ammoniak und Säure. Bei Anwendung von Nitrilen bleibt die Reaktion zuweilen, zum Theil, bei der Bildung von Säureamiden stehen:



Meistens gelingt die Spaltung von Säurenitrilen leichter mit Salzsäure als mit Alkalien.

Zusammengesetzte Aether werden von Alkalien „verseift“, d. h. in Alkohole und Säure gespalten. Sind die Aether in Wasser unlöslich, so nimmt man besser alkoholische Kalilauge:



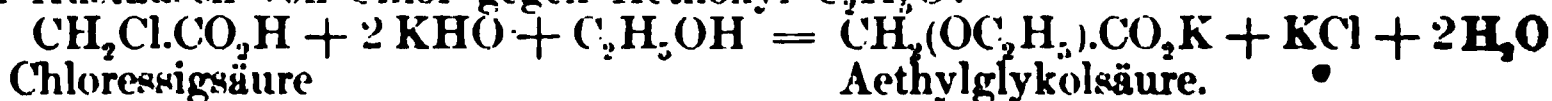
Haloïdderivate der Fettreihe reagiren mit wässriger Kalilauge derart, dass entweder das Chlor gegen Hydroxyl ausgetauscht wird:



oder dass das Chlor als Salzsäure austritt. Im letzteren Falle entstehen ungesättigte Verbindungen:



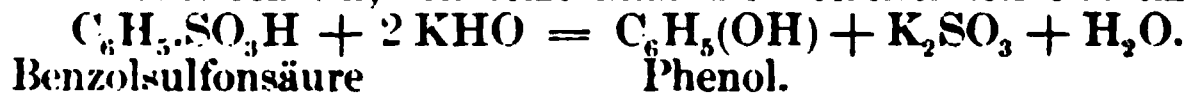
Auf Haloïdderivate der Kohlenwasserstoffe wirkt wässrige Kalilauge meistens schwer. Man benutzt entweder festes, gepulvertes Aetzkali oder alkoholische Kalilauge. Letzterer kann aber, außer den beiden angeführten Reaktionen, noch eine dritte eintreten, nämlich Austausch von Chlor gegen Aethoxyl $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$:



Je stärker der Alkohol in der alkoholischen Kalilauge ist, um so leichter wird $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ gegen OC_2H_5 ausgewechselt, am leichtesten also mit Natriumalkoholat $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$.

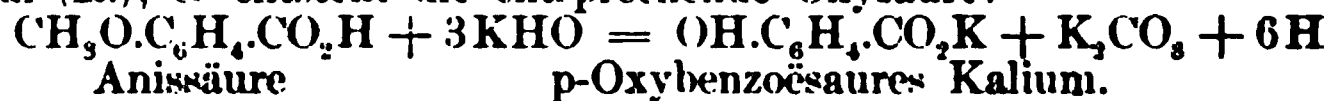
Auf Haloïdderivate der aromatischen Reihe wirkt wässrige oder alkoholische Kalilauge, wenn das Haloïd in der Seitenkette ist. Befindet sich das Haloïd im Kern, so tritt es mit der Kalilauge nur dann in Wechselwirkung, wenn es neben einer Nitrogruppe befindlich ist. Durch Schmelzen mit festem Aetzkali kann man übrigens immer das Chlor aus dem Kerne herausnehmen und gegen OH auswechseln.

Um — besonders in der aromatischen Reihe — Haloïde und den Schwefelsäureester HSO_3 gegen OH auszuwechseln, schmelzt man die betreffenden Substanzen mit Aetzkali:



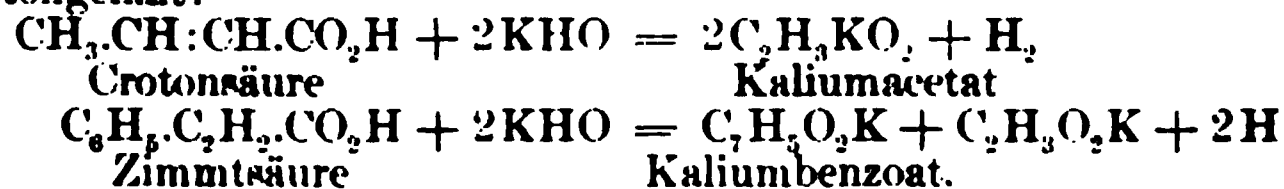
Dabei finden aber vielfach Umlagerungen statt d. h. das Hydroxyl tritt nicht immer an die Stelle, welche das Haloïd oder der Rest HSO_3 inne hatte. So entsteht bei Schmelzen von p-Bromphenol $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}(\text{OH})$ mit Aetzkali nicht p-Oxyphenol $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$, sondern m-Oxyphenol.

Aromatische Aethersäuren $\text{RO}.\text{R}_1.\text{CO}_2\text{H}$ verlieren beim Schmelzen mit Aetzkali das Alkoholradikal (R.); es entsteht die entsprechende Oxysäure:

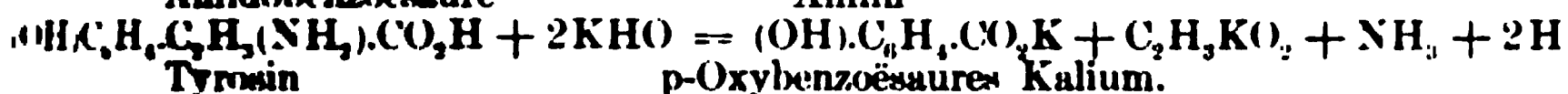
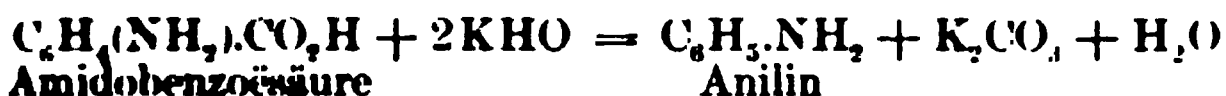


Sauerstoffreiche Säuren werden beim Schmelzen mit Kali gespalten. So zerfällt Wein-, Aepfel- und Citronensäure, in der Kalischmelze, in Essigsäure und Oxalsäure.

Ungesättigte Säuren zerfallen beim Schmelzen mit Kali in zwei Säuren mit geringem Kohlenstoffgehalt:



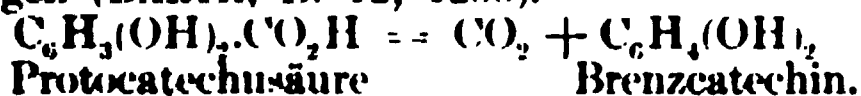
Amidensäuren werden beim Schmelzen mit Kali unter Abspaltung von CO_2 zerlegt. In der aromatischen Reihe findet dabei keine Umlagerung des Stickstoffes statt. Befindet sich derselbe in der Seitenkette, so resultirt in der Kalischmelze kein aromatischer Stickstoffkörper:



Harze zerfallen beim Schmelzen mit Kali in einfachere Produkte (wie Phloroglucin $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_3$, Protocatechusäure $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_4$...).

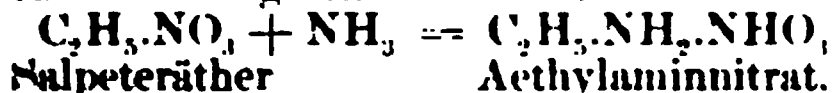
Phenol $\text{C}_6\text{H}_5(\text{OH})$ giebt beim Schmelzen mit *Kali* Condensationsprodukte: $\text{C}_{12}\text{H}_9(\text{OH})_2$; beim Schmelzen mit *Actznatron* entstehen aber ganz andere Produkte: Oxyphenole $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$ und Phloroglucin $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_3$ (BARTH).

Den aromatischen Säuren (ein- und mehratomigen) wird beim Schmelzen mit Actznatron glatt CO_2 entzogen (BARTH, B. 12, 1255).

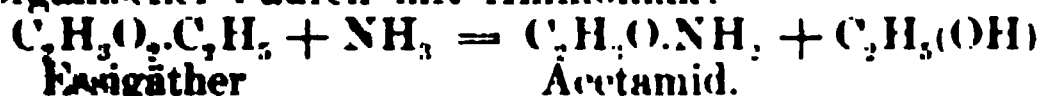


Alkoholische Kalilauge entzieht den Nitrokörpern Sauerstoff; sie wirkt in diesem Falle ähnlich wie Natriumamalgam. Die Reaktion erfolgt dadurch, dass sich der Alkohol an Kosten des Sauerstoffs der Nitrogruppe oxydirt.

Ammoniak. Dient zur Darstellung von Alkoholbasen (Aminen) und Säureamiden. Alkoholbasen entstehen beim Erhitzen der zusammengesetzten Aether der unorganischen Säuren mit Ammoniak im zugeschmolzenen Rohr.

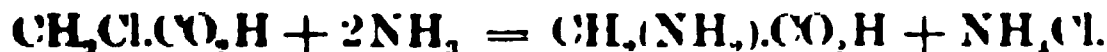


Säureamide entstehen bei der Wechselwirkung von Säurechloriden oder zusammengesetzten Aethern organischer Säuren mit Ammoniak:

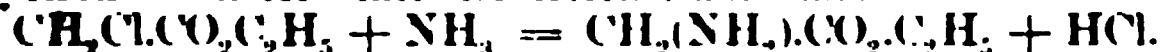


Die Reaktion zwischen NH_3 und Säurechloriden erfolgt unverhältnissmässig rascher als jene zwischen NH_3 und den zusammengesetzten Aethern.

Die Auswechselung von Cl gegen NH_2 gelingt auch bei den substituirten Säuren der Reihe:



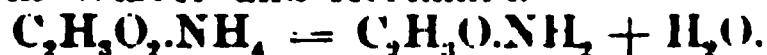
ist hierbei gerathen, alkoholisches Ammoniak und — um den Einfluss der Carboxylgruppe zu paralysiren — Ester statt der freien Säure anzuwenden:



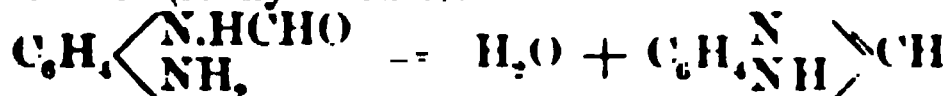
Aldehyde verbinden sich direkt mit Ammoniak, häufig unter Wasseraustritt, zu verschiedenen Verbindungen, die beim Erwärmen mit Säuren wieder in ihre Bestandtheile (Amin und Aldehyd) zerfallen. — Auch Chinone verbinden sich direkt mit Ammoniak.

VI. Wasser.

Entziehung von Wasser. Durch Erhitzen kann in manchen Fällen den organischen Verbindungen Wasser entzogen werden. So zerfällt Ammoniumacetat bei der Destillation grösstentheils in Wasser und Acetamid.



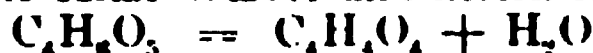
Aromatische Orthodiaminbasen (mit benachbarter Stellung der NH_2 -Gruppen) liefern Säurederivate. Bei der Bildung der Letzteren tritt sofort Wasserabscheidung ein. Es resultirt eine Amidin-(Anhydrobase):



Formyl-o-Phenylendiamin

Methenylphenylenamidin.

Die zwei- und mehrbasischen Säuren verlieren in der Hitze Wasser und liefern Anhydride:



Bernsteinsäure

Succinanhydrid

Äpfelsäure

Fumarsäure.

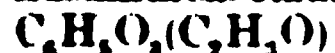
Im Allgemeinen führt aber das Erhitzen der Körper nicht zu glatten Reaktionen: es entstehen immer viel Nebenprodukte, oder es tritt Verkohlungen ein. Sind einem Körper Elemente des Wassers zu entziehen, so pflegt man daher immer zu chemischen Reaktionen zu greifen.

Die Alkohole $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{O}$ führt man in Carbiere C_nH_{2n} über durch Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure oder mit festem Chlorzink.

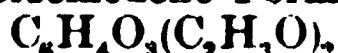
Vermittelt Schwefelsäure gewinnt man aus Aceton $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ Mesitylen C_9H_6 .

Statt der lästigen S₂ rechloride ist es bequemer, Benzoësäureanhydrid (C₇H₄O)₂ O zu verwenden (LIEBERMAN, A. 169, 237). Man erhitzt den Körper mit dem Anhydrid im Kolben auf etwa 150°.

Sind in einem Körper mehrere Hydroxyle enthalten, so können natürlich mehrere Saueradikale eingeführt werden. Hat man Acetyl-derivate dargestellt, so ist es in den meisten Fällen schwer, durch die Elementaranalyse zu bestimmen, wieviel Hydroxyle durch Acetyl vertreten sind. Mono-, Di- und Triacetylpyrogallin haben die gleiche procentische Zusammensetzung, aber verschiedene Formeln (die Verbindungen sind polymer):



Acetylpyrogallin



Diacetylpyrogallin

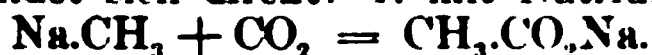


Triacetylpyrogallin.

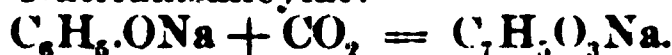
Viel größer sind die Unterschiede in der Zusammensetzung, wenn der Wasserstoff Hydroxyl durch Benzoylgruppen (C₇H₅O) vertreten wird. Um zu bestimmen, wie viele Saueradikale sich an einen hydroxylhaltigen Körper angelagert haben, erhitzt man diesen mit Normalalkalilösung und ermittelt den Gehalt an nicht gebundenem Alkali durch Titrieren (H. SCHIFF, B. 12, 1532).

VII. Anlagern von Kohlenstoff.

Kohlensäuregas CO₂ verbindet sich direkt: 1. mit Natriummethyl zu Natriumacetat:



2. mit Phenolnatron zu Natriumsalicylat:



Diese beiden Reaktionen gelingen auch mit den Homologen der betreffenden Körper. Gegenwart von Chloraluminium kann man mittelst COCl₂ an (aromatische) Kohlenwasserstoffe CO oder COCl anlagern, d. h. Ketone oder Säurechloride bilden (FRIEDEL, CRAFTS, ADOR, B. 10, 1854, 2174):



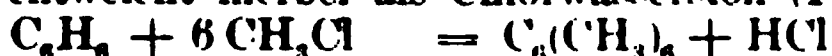
Benzol

Benzophenon

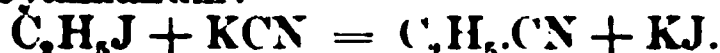


Chlorbenzoyl.

Man kann, bei Gegenwart von AlCl₃, Kohlenwasserstoffe an Chloride angelagert bekommen. Das Chlor entweicht hierbei als Chlorwasserstoff (FRIEDEL):



Ein allgemein anwendbares Verfahren, Kohlenstoff anzulagern, besteht darin, Cyan in das Molekül des Körpers einzuführen. Am einfachsten geschieht dies durch Behandeln eines Haloidderivates mit Cyankalium:



Ist einmal die Cyangruppe (vermittelt ihres Kohlenstoffes) mit Kohlenstoff in Verbindung getreten, so gelingt es für gewöhnlich nicht, das im CN angelagerte Kohlenstoff durch einfache Reaktionen loszulösen.

Cyanäthyl nimmt beim Behandeln mit Zink und Schwefelsäure vier Atome Wasserstoff auf:



Beim Kochen mit Alkalien oder verdünnten Mineralsäuren geht die Cyangruppe über in CONH₂ (= CN + H₂O) und dann in Carboxyl HCO₂ (= CN + 2H₂O - NH₂).

Der Austausch von Haloid gegen Cyan gelingt bei ein- und mehrbasischen Körpern, in verschiedenen Körpern sowohl wie bei Säuren:



Chloressigsäure

Cyanessigsäure



Malonsäure.



Da ein reines Cyankalium nicht immer zur Hand ist, das käufliche Salz aber stets etwas beigemengt enthält, welches secundäre Reaktionen veranlaßt, so verwendet man das getrocknete gelbe Blutlaugensalz (LÖW, Z. 1868, 533; WITT, B. 6, 448; 7, 1530). Die Einführung von Cyan gelingt ebenfalls durch Schmelzen von sulfonsauren Salzen mit Cyankalium (oder besser Blutlaugensalz):

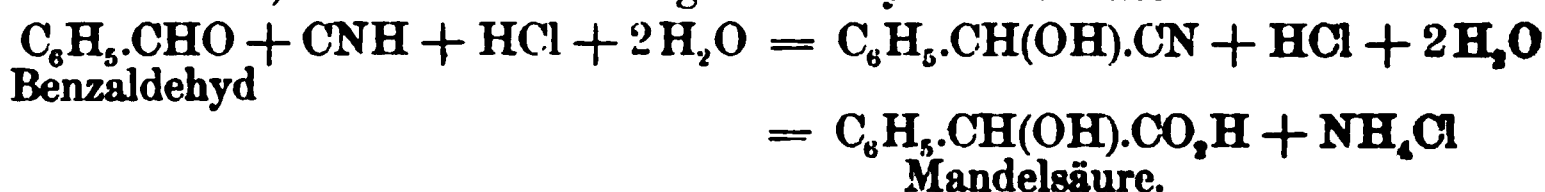


Es gelingt nur eine Cyangruppe an dasselbe Kohlenstoffatom anzulagern (CLAUS, Z. 1, 34). Während Aethylchlorid mit KCN sich leicht umsetzt in KCl und Aethylen-

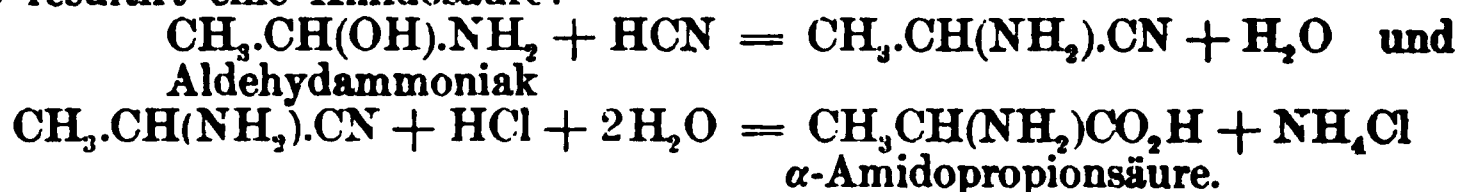


so gleiche Umsetzung mit Aethyldichlorid CH₃.CHCl₂ nicht ausführbar.

Die Aldehyde verbinden sich mit Blausäure zu Additionsprodukten oder Säurenitrilen $R.CHO + CNH = R.CH(OH).CN$. Behandelt man daher ein Aldehyd mit Blausäure und Salzsäure, so wird sehr häufig eine Oxysäure erhalten:



Behandelt man die Ammoniakverbindung eines Aldehydes mit Blausäure und Salzsäure, so resultirt eine Amidosäure:

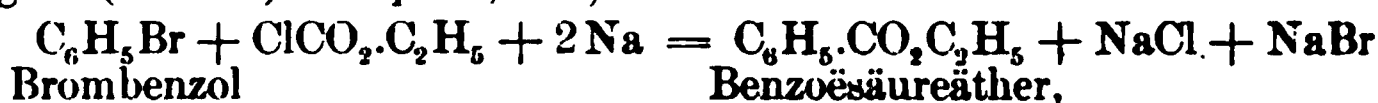


Andere Methoden zur Einführung von Carboxyl:

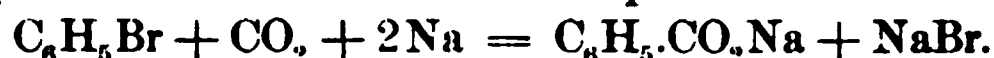
1. Man schmilzt sulfonsaures Alkali mit Natriumformiat (V. MEYER, A. 156, 273):



2. Man behandelt das Gemisch eines Haloïdkörpers und Chlorameisenäther mit Natriumamalgam (WÜRTZ, A. Spl. 7, 124):



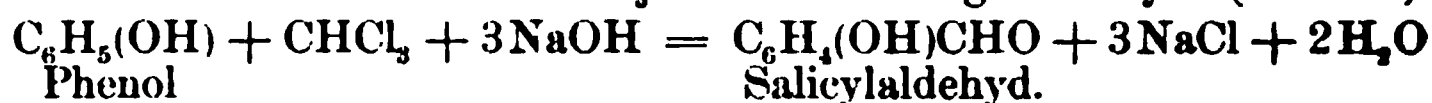
oder man leitet CO_2 in ein Gemisch des Haloïdkörpers mit Natrium (KEKULÉ, A. 137, 189):



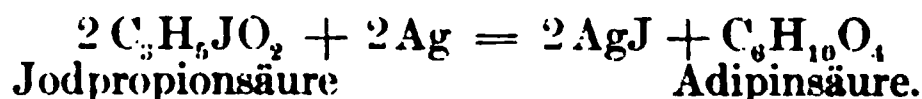
3. Beim Behandeln von Phenolen mit Chlorkohlenstoff CCl_4 und Natronlauge entstehen Oxysäuren (TIEMANN, REIMER, B. 9, 2185):



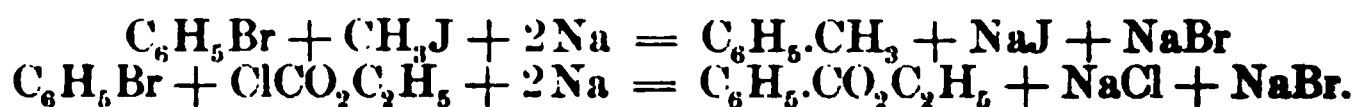
In gleicher Weise entstehen beim Behandeln von aromatischen Hydroxylderivaten mit einem Gemisch von Chloroform $CHCl_3$ und Natronlauge Aldehyde (REIMER, B. 9, 437):



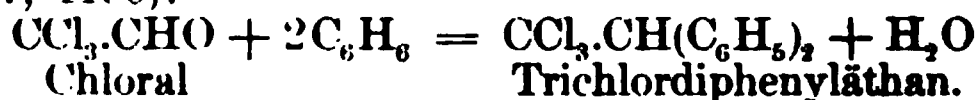
Um von einfacheren Kohlenstoffverbindungen zu höheren Verbindungen zu gelangen kann noch folgender Weg eingeschlagen werden. Man führt in das Molekül eines Körpers ein Haloïd (am besten Jod) ein und entzieht dann Letzteres durch Natrium oder Silber:



Oder man lässt Natrium auf ein Gemisch von zwei Haloïdderivaten einwirken:

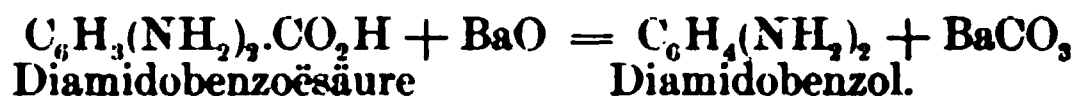


Aehnliche Reaktionen gelingen auch mit Chloraluminium statt mit Natrium (S. pag. 84). Aldehyde verbinden sich mit (aromatischen) Kohlenwasserstoffen unter Wasserantritt, sobald dem Gemenge beider Körper concentrirte Schwefelsäure zugesetzt wird (BARTH, B. 5, 1097; 6, 220; 7, 1190):



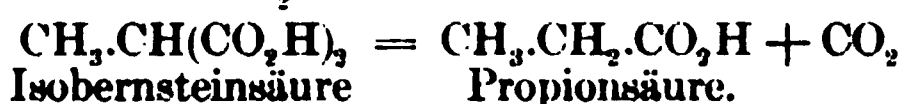
Dieselbe Reaktion erfolgt mit Phenolen und einigen Alkoholen.

Abtrennen von CO_2 . Um einer Säure CO_2 zu entziehen, glüht man ihr Kalk mit Natronkalk oder besser das Baryumsalz mit Baryumoxyd (BaO) (WURSTER, Ann. B. 7, 213):



Eine ziemlich glatte Loslösung von CO_2 aus aromatischen Säuren erfolgt auch beim Schmelzen mit Aetznatron (BARTH).

Hängen zwei Carboxylgruppen an einem Kohlenstoffatom, so genügt schon mäßiges Erhitzen, um ein Mol. CO_2 abzulösen:



Befinden sich Haloïd- und Carboxyl an einem Kohlenstoffatome, so wird schon durch kalte Sodalösung CO_2 abgespalten (FITTIG, A. 195, 170):

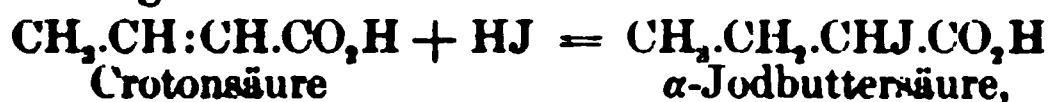


VIII Regelmässigkeiten beim Anlagern von H_2O , $HClO$, HCl

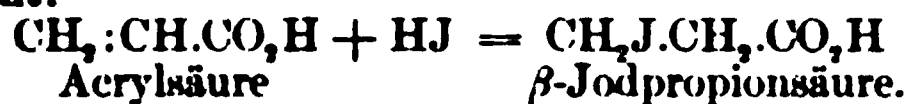
Ungesättigte Körper verbinden sich mit **Haloïdsäuren**, und zwar für gewöhnlich mit HJ am leichtesten, mit HCl am schwersten. Die Anlagerung der Haloïdsäure erfolgt so, dass — bei Kohlenwasserstoffen von unsymmetrischer Struktur — das Haloïd an das wasserstoffärmste Kohlenstoffatom geht (MARKOWNIKOW, Z. 1870, 29):



In ungesättigten Säuren geht das Haloïd zuweilen in die Nähe des Carboxyls:

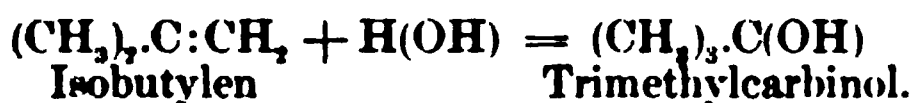


zuweilen aber auch nicht:

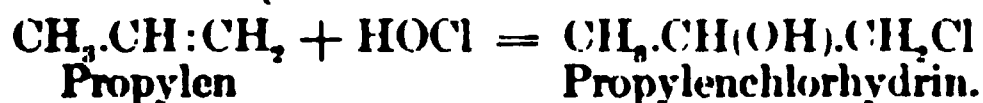


In diesem Beispiel ist das Haloïd sogar zum wasserstoffreicheren Kohlenstoffatom gegangen.

Wenn sich Wasser an einen ungesättigten Kohlenwasserstoff anlagert, so geht das Hydroxyl an das wasserstoffärmste Kohlenstoffatom:



Unterchlorige Säure verbindet sich mit Carbüren so, dass das Hydroxyl an das wasserstoffärmste Kohlenstoffatom geht:

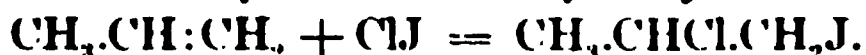
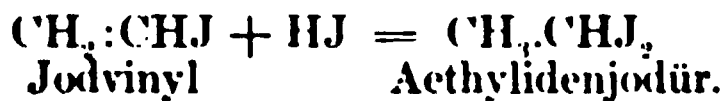


Isobutylen verbindet sich indessen in anderer Weise mit $HClO$:



HENRY (B. 9, 1032) vermuthet, dass diese letztere Art der Anlagerung von $ClHO$ häufigsten eintreten wird.

MARKOWNIKOW (Z. 8, 21): Wenn ein ungesättigter Körper C_nH_mX sich mit einem Körper YZ verbindet, so geht — bei verhältnissmässig niedriger Temperatur — der negative Bestandtheil Y an das wasserstoffärmste Kohlenstoffatom oder an dasjenige Kohlenstoffatom, das schon ein negatives Element (oder Gruppe) enthält. In höherer Temperatur folgt das Umgekehrte:



Die Reaktionen der direkten Anlagerung erfolgen übrigens glatt nur bei Kohlenwasserstoffen. Sind im ungesättigten Körper negative Gruppen enthalten, so verläuft die Reaktion nach beiden Richtungen:



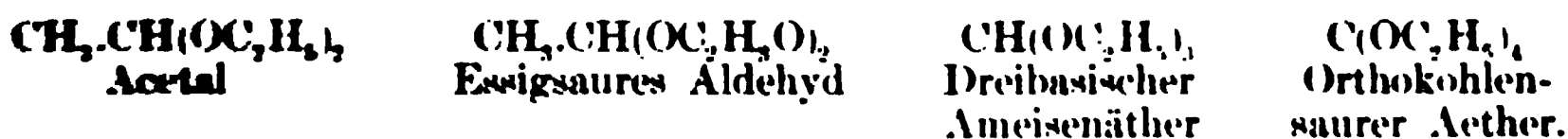
Bromallyl giebt mit HBr bei niedriger Temperatur vorzugsweise Normalpropylenbromid entgegen MARKOWNIKOW's Regel.

Besitzt der ungesättigte Kohlenwasserstoff eine symmetrische Vertheilung der Wasserstoffatome, so geht — beim Anlagern von HJ — das Jod an dasjenige Kohlenstoffatom, welches dem Methyl (wasserstoffreichsten Kohlenstoff) am nächsten ist:



Ein Kohlenstoffatom vermag nur eine Hydroxylgruppe zu binden. Daher existirt das Hydrat der Kohlensäure $C(OH)_2$ nicht. Chloralhydrat $CCl_3.CHO + H_2O = CCl_3.CH(OH)_2$ ist eine der seltenen Ausnahmen von dieser Regel.

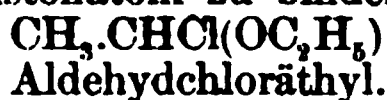
Dagegen können zwei und noch mehr Alkoholreste (RO) oder zwei Säurereste (R_1O) an einem und demselben Kohlenstoffatom verbunden sein.



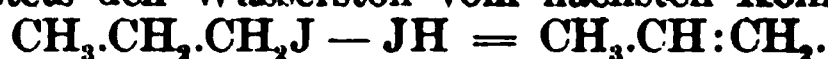
Körper, wie das Acetal, sind sehr beständig: Acetal bleibt beim Erhitzen mit Kalilauge sehr unverändert.

Hydroxyl und Haloïde können nicht mit einem und demselben Kohlenstoffatom verbunden sein. Ein Körper $R.CR_1(OH)Cl$ würde im Momente seiner Bil-

dung sofort in $R.C.R_1O + HCl$ zerfallen. Dagegen ist es wiederum möglich, einen Alkoholrest und ein Haloïd an ein Kohlenstoffatom zu binden:



Abtrennen von Haloïdsäuren (resp. von Haloïden). Wenn einem Haloïdderivat — etwa durch alkoholische Kalilauge — das Haloïd in Form von HX entzogen wird, entnimmt das Haloïd stets den Wasserstoff vom nächsten Kohlenstoffatom:



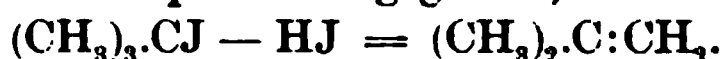
Befindet sich das Haloïd zwischen zwei hydrogenisirten Kohlenstoffatomen, so entnimmt es den Wasserstoff vom wasserstoffärmeren Kohlenstoffatome (SAYTZEW, A. 179, 300):



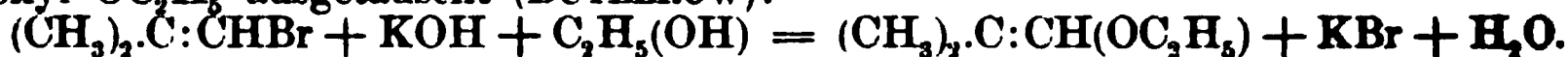
Die Haloïdäther tertiärer Alkohole verlieren das Haloïd unter den gleichen Bedingungen das am wenigsten hydrogenisirte Kohlenstoffatom giebt ein Atom Wasserstoff ab:



Die Methylgruppe wird überhaupt nur angegriffen, wenn sie allein vorhanden ist:



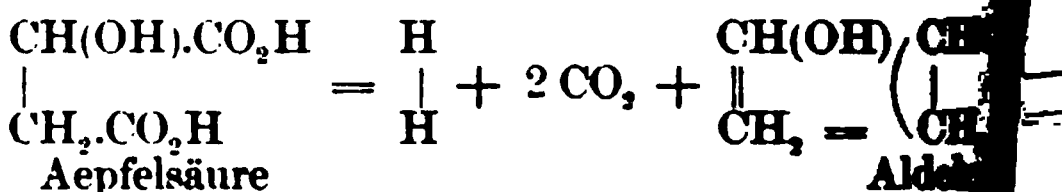
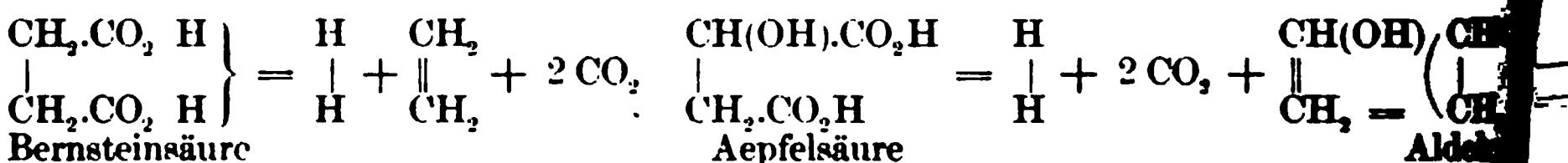
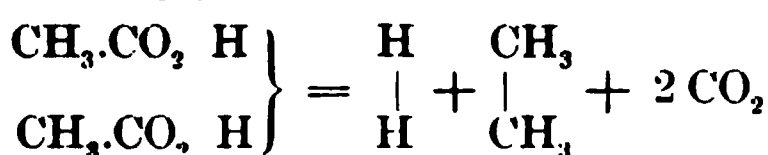
Einem ungesättigten Haloïdderivat, das nur Methylgruppen enthält, wird keine Haloïdsäure entzogen. Das gebromte Isobutylen $(CH_3)_2.C:CHBr$ wird von höchst concentrirter Kalilauge bei 130° nicht angegriffen. Mit alkoholischem Kali tritt wohl eine Reaktion ein, aber es wird kein HBr herausgenommen, sondern das Brom wird gegen Aethoxyl OC_2H_5 ausgetauscht (BUTLEROW):



IX. Elektrolyse organischer Säuren.

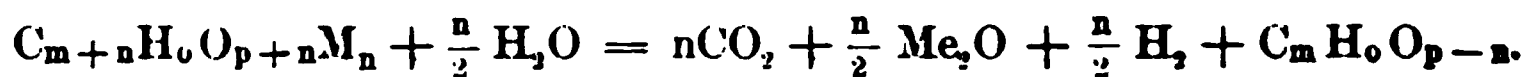
Die organischen Verbindungen leiten meist nur sehr schwer die Elektrizität und werden nur schwer durch den elektrischen Strom zerlegt. Am leichtesten zerlegbar sind die Säuren und besonders deren Alkalisalze.

Die Spaltung der Säuren durch den galvanischen Strom erfolgt derart, dass am negativen Pol der Wasserstoff (resp. das Metall) des Carboxyls auftritt, der Rest am positiven Pol. Dieser Rest zerfällt sofort weiter in CO_2 und Kohlenwasserstoffe etc. (BOUSSIN, A. ch. [4] 14, 157):



Geht die Elektrolyse, wie gewöhnlich, in wässriger Lösung vor sich, so können gleichzeitig entwickelte Wasserstoff und Sauerstoff secundäre Reaktionen veranlassen.

KEKULÉ (A. 131, 82) giebt folgende Formel für die Zerlegung einer n-basischen Säure durch den galvanischen Strom:



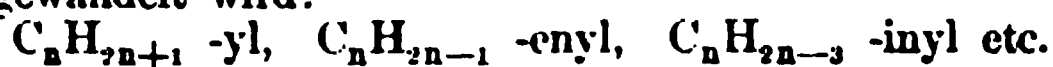
M = ein Atom eines einwerthigen Metalles (Na, K).

Elektrolyse von Cyanverbindungen: SCHLAGDENHAUFFEN, J. 1863, 305.

Nomenklatur.

Von den bis jetzt gemachten Vorschlägen zur Reformirung der arg verwirrten Nomenklatur ist nur der HOFMANN's (J. 1865, 413) zur allgemeinen Anwendung gelangt. HOFMANN geht von den Grenzkohlenwasserstoffen $C_n H_{2n+2}$ aus, welche er nach der Zahl der Kohlenstoffatome benennt, unter Hinzufügung der Endsilbe *an*. Diese Endung geht über in *en* für die Kohlenwasserstoffe $C_n H_{2n}$, in *in* für $C_n H_{2n-2}$, in *on* für $C_n H_{2n-4}$, in *un* für $C_n H_{2n-6}$.

Für die Kohlenwasserstoffgruppen mit ungerader Anzahl von Wasserstoffatomen wird die Endsilbe *yl* angehängt mit Ausnahme der Gruppen $C_n H_{2n+1}$, bei denen *an* das Weiteres in *yl* umgewandelt wird:



Man hat demnach:

| | | | | |
|---------------|------------------------|------------------------|---------------------------|---------------------------|
| CH_4 | C_2H_6 | C_3H_8 | C_4H_{10} | C_5H_{12} |
| Methan | Aethan | Propan | Quartan | Pentan |
| CH_3 | C_2H_5 | C_3H_7 | C_4H_9 | C_5H_{11} |
| Methyl | Aethyl | Propyl | Quartyl | Pentyl |
| CH_2 | C_2H_4 | C_3H_6 | C_4H_8 | C_5H_{10} |
| Methen | Aethen | Propen | Quarten | Penten |
| CH | C_2H_3 | C_3H_5 | C_4H_7 | C_5H_9 |
| Methenyl | Aethenyl | Propenyl | Quartenyl | Pentenyl |
| | C_2H_2 | C_3H_4 | C_4H_6 | C_5H_8 |
| | Aethin | Propin | Quartin | Pentin |

Ungeradwerthige Alkoholradikale (Alkyle) $\text{Ra} (= \text{C}_n\text{H}_{2m+1})$ erhalten die Endung *yl*.
 Irregularradikalen Ra.CO giebt man die Endung *oyl*.

Die Endung *ol* wird meist Hydroxylderivaten von Kohlenwasserstoffen (Alkohole, *sole*) gegeben.

Die Endung *on* bezeichnet Ketone. Alkoholbasen erhalten die Endung *in*; Säure-
 ide die Endung *id*.

Aether, Ester. Hängt ein Alkoholrest $\text{C}_n\text{H}_m\text{O}$ an nicht oxydirtem Kohlenstoff,
 ist das Produkt: Aether. $\text{CH}_3.\text{O}.\text{CH}_3$ Dimethyläther; — $\text{C}_6\text{H}_5.\text{OCH}_3$ Methylphenyl-
 r. Ist der Rest $\text{C}_n\text{H}_m\text{O}$ aber an CO gebunden, so heisst das Produkt: Ester.
 ere entstehen also durch Vertretung von Wasserstoff im Carboxyl durch Alkyle:

$\text{CH}_3.\text{CO}_2.\text{CH}_3$ — Methyl-Essigester.

Bei den Substitutionsprodukten der Säuren bezeichnet man die vom Haloid einge-
 menen Stellen mit α, β, γ etc. Schreibt man das Carboxyl ans Ende der Formel
 d. so wird dabei von rechts nach links gezählt:

$\text{CH}_3.\text{CH}_2.\text{CO}_2\text{H}$; $\text{CH}_3.\text{CH}_2.\text{CHBr}.\text{CO}_2\text{H}$; $\text{CH}_3.\text{CHBr}.\text{CH}_2.\text{CO}_2\text{H}$; $\text{CH}_3.\text{Br}.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{CO}_2\text{H}$
 Buttersäure α -Brombuttersäure β -Brombuttersäure γ -Brombuttersäure.

Abkürzungen bei aromatischen Verbindungen: *m* = Meta; *o* = Ortho;

Para; *s* = symmetrisch; *a* = unsymmetrisch; *r* = benachbart.

Litteratur.

Ausführliche Werke über organische Chemie.

DR. GERHARDT, *Traité de chimie organique*. 4 Bände. Paris 1853—1856.

L. GMELIN, *Handbuch der organischen Chemie*. 4 Bände (der 4. Band in drei Ab-
 theilungen). Heidelberg 1848—1870. Dazu zwei Supplement-Bände (Verbindungen
 C_1 — C_6). Heidelberg 1867—1868.

L. KOLBE, *Ausführliches Lehrbuch der organischen Chemie*. 3 Bände (der 3. Band
 in Abtheilungen). Braunschweig, 1854—1876. — 2. Auflage: 1. Band 1880.

Unvollendete Werke.

L. ERLIENMEYER, *Lehrbuch der organischen Chemie*. Liefg. 1—2. Heidelberg und
 g. 1867—1868.

L. KEKULÉ, *Lehrbuch der organischen Chemie*. Erlangen. Band I (1861), II (1866),
 . Lieferung 1867).

SPECIELLER THEIL.

Fettreihe.

A. Gesättigte Verbindungen.

In den gesättigten (wasserstoffreichsten) Verbindungen sind die Kohlenstoff in einfacher Bindung enthalten.

I. Grenzkohlenwasserstoffe. C_nH_{n+2} .

Vorkommen. Im amerikanischen Steinöl.

Bildung. 1. Aus den Fettsäuren $C_nH_{2n}O_2$: a) durch Glühen mit Natrium oder mit BaO. $CH_3CO_2H = CH_4 + CO_2$; b) bei der Elektrolyse: $2C_2H_4O_2 = C_2H_6 + H_2$. — 2. Aus den zweibasischen Säuren $C_nH_{2n-2}O_4$ durch Glühen mit $C_8H_{14}O_4 = C_6H_{14} + 2CO_2$. — 3. Aus den Alkoholjodüren $C_nH_{2n+1}J$: a) durch Austausch von Jod gegen Wasserstoff: $CH_3J + H_2 = CH_4 + HJ$ oder $C_2H_5J + C_2H_6 + 2J$; b) durch Jodentziehung mittelst Silber oder Natrium: $2C_2H_5J + Zn = C_4H_{10} + ZnJ_2$; wendet man hierbei verschiedene Jodüre an, so entstehen die sogenannten mischten Radikale: $C_4H_9J + C_2H_5J + 2Na = 2NaJ + C_4H_9C_2H_5 (= C_6H_{14}, \text{hexyl})$; WÜRTZ, *A. ch.* [3] 44, 275). — 4. Aus den Metallradikalen: a) durch $Zn(C_2H_5)_2 + H_2O = 2C_2H_6 + ZnO$; b) durch ein Alkoholjodür: $Zn(CH_3)_2 + 2C_4H_9CH_2J = 2C_4H_9CH_3 + ZnJ_2$. — 5. Bei der trocknen Destillation von Torf, Steinkohlen u. 6. Beim Auflösen von Gusseisen und Stahl in Säuren entstehen gasförmige und f. Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2} und C_nH_{2n} (CLOEZ, *Bl.* 30, 174; 32, 405).

Die Grenzkohlenwasserstoffe zeichnen sich durch große Indifferenz aus. Sie direkt keine Verbindungen ein. Von Säuren und Alkalien werden sie, in der Kälte angegriffen. Nur Chlor wirkt ein, indem es den Wasserstoff in ihnen substituirt.

Methan, (Sumpfgas), CH_4 .

Vorkommen und Bildung. Strömt an mehreren Orten (Nordamerika, F. Italien) aus der Erde aus, besonders in der Umgebung des kaspischen Meeres. — Es sich bei der Fäulniss organischer Stoffe unter Wasser und entweicht in Blasen, wenn Schlamm stehender Gewässer aufgerüttelt wird. Ein solches Gas hält ausserdem Essigsäure und etwas Stickstoff. Größere Ansammlungen desselben bewirken die Entstehung von Schlammvulkanen (in Modena, Parma, Sicilien). Das Gas eines Schlammvulkans der Krim bestand nach BUNSEN (*Gas. Meth.* S. 157) aus fast chemisch reinem Sumpfgas. Von derselben Zusammensetzung ist das brennbare Gas in den Steinkohlengruben (bei feuchter Wetter). — Bei der trocknen Destillation von Holz, Steinkohlen u. dgl. entsteht an Methan reiches Gas (gewöhnliches Steinkohlengas hält etwa 40 Volumproc. CH_4). Knistersalz in Wiliczka entwickelt beim Auflösen in Wasser nahezu reines Sumpfgas (BUNSEN). PEBAL fand (*A.* 118, 27) in einem Gase, das aus einem Spalte im Stein von Wiliczka entwich, nach Abzug der beigemengten Luft, $CH_4 = 53$, $N = 4$, $CO_2 = 3$ Volumproc.

Sumpfgas bildet sich: wenn ein Gemenge von Schwefelkohlenstoff und Wasser (oder Schwefelwasserstoff) über rothglühendes Eisen geleitet wird (BERTHELOT, *A.* [3] 53, 69); beim Erhitzen von CS_2 mit PH_3J auf $120-140^\circ$ (JAHN, *B.* 13, 127); Durchschlagen des elektrischen Funkens durch ein Gemenge von Kohlenoxyd und Wasserstoff (BRODIE, *A.* 169, 270).

Darstellung. Man glüht ein Gemenge von 2 Thln. essigsaurem Natrium, 2 Thln. Aetzkali und 3 Thln. Aetzkalk (DUMAS). — BUNSEN (*Gas. Meth.*, 158) glüht essigsaures Kalium mit Aetzkali. — Essigsaures Natrium und ein Gemenge gleicher Volume calcinirter Soda und pulverigen Aethers wird geglüht (SCHORLEMMER, *Chem. N.*, 29, 7). — Mit Wasser befeuchtetes Zinkpulver entwickelt beim Erwärmen mit Jodmethyl Sumpfgas (GLADSTONE, *TRIBB*, *B.* 6, 455 1875). Zu diesem Zwecke wird Zinkblech in schwache Kupfervitriollösung getaucht, nachher mit Wasser, Alkohol und Aether gewaschen und zuletzt durch gelindes Erwärmen im Aethersäurestrome getrocknet.

Das Sumpfgas ist farb- und geruchlos. Spec. Gew. = 0,559. 100 Vol. Wasser lösen 5,4 Vol.; Alkohol löst die 10fache Menge. Es brennt mit blasser Flamme. Mit Chlor bildet es ein explosives Gemenge. Phosphor- und Antimonpentachlorid, so wie ein Gemenge von rauchender Salpetersäure und rauchender Schwefelsäure sind ohne Wirkung. Chlor wirkt im Dunkeln nicht ein, im Sonnenlicht tritt nach einiger Zeit heftige Explosion ein. Im diffusen Tageslicht bewirkt Chlor eine Vertretung des Wasserstoffes.

Acetan (Aethylwasserstoff, Dimethyl) $C_2H_6 = CH_3.CH_3$.

Vorkommen. Im rohen Petroleum gelöst. Aus dem Delamater „Gasbrunnen“ bei Titusburg (Pensylvanien) entweicht C_2H_6 , gemengt mit wenig CO und CO_2 . Es dient zum Eisenschmelzen, Beleuchten u. s. w. (L. SMITH, *A. ch.* [5] 8, 586).

Bildung: a) Durch Elektrolyse der Essigsäure oder ihrer Salze $2 CH_3.CO_2H = 2 CO_2 + H_2$. Hierbei entweicht am positiven Pol ein Gemenge von Kohlenoxyd und Aethan; b) durch Erhitzen von Cyanäthyl mit Kalium; c) aus Jodmethyl und Natrium (WANKLYN, BUCKEISEN, *A.* 116, 329); d) aus Zinkäthyl und Wasser oder Jodäthyl, Zink und Wasser bei 180° ; e) durch Erwärmen von überschüssigem Barperoxyd mit Essigsäureanhydrid und Sand: $2 (CH_3.CO)_2O + BaO_2 = (CH_3)_2CO_2 + Ba(C_2H_3O_2)_2$ (SCHÜTZENBERGER, *Z.*, 1865, 703). So wird ein stark verunreinigtes Aethan erhalten (DARLING, *A.*, 150, 216).

Darstellung. Nach d) (durch tropfenweises Uebergießen von gekühltem Zinkäthyl mit Wasser); aus Jodäthyl, Zinkkupfer und Alkohol (*B.*, 6, 203) s. CH_4 . Wasser, anstatt Alkohol verwendet, bewirkt eine leichtere Zersetzung, liefert aber ein durch etwas Wasserstoff verunreinigtes Aethan. — Aus Jodäthyl, Alkohol und Zinkstaub (SABANEJEW, *B.*, 6, 1810).

Farb- und geruchloses Gas, wird bei $+4^\circ$ und 46 Atmosphären Druck flüssig (CAILLIET, *J.* 1877, 68). Spec. Gew. = 1,036. 100 Vol. Wasser lösen bei 0° 9,45 Vol. (SCHICKENBERG, *A.* 109, 116). Brennt mit blasser Flamme. Chlor liefert damit Chloräthyl und Aethylenchlorid (SCHORLEMMER, *A.*, 131, 76; 132, 234; — DARLING).

Propan $C_3H_8 = CH_3.CH_2.CH_3$.

Vorkommen. Im rohen Petroleum.

Bildung und Darstellung. Aus Isopropyljodid mit Zink und verdünnter Salzsäure (SCHORLEMMER, *A.*, 150, 209). $CH_3.CH_2.J + H_2 = CH_3.CH_2.CH_3 + HJ$.

Es ist unter -17° flüssig. Durch direkte Einwirkung von Chlor können nur 6 Atome Wasserstoff darin vertreten werden. Zunächst entsteht $CH_3.CH_2.CH_2.Cl$.

Isobutan C_4H_{10} .

Durch Einführen von CH_3 an die Stelle von H im Propan C_3H_8 erhält man zwei Isomere, je nachdem das Methyl sich an ein äußeres oder an das mittlere Kohlenstoffatom anlagert. Im ersten Falle entsteht ein primärer (oder normaler), im letzteren ein sekundärer Kohlenwasserstoff.

Primäres Butan, $CH_3.CH_2.CH_2.CH_3$. (Diäthyl, Methylpropyl).

Vorkommen. Im rohen Petroleum.

Bildung. Durch Erhitzen von Jodäthyl mit Zink auf 150° (FRANKLAND; SCHÖYEN, *B.*, 233).

Darstellung. Aus Jodäthyl und Natriumamalgam (LÖWIG, *J.*, 1860, 397).

Farbloses Gas, bei $+1^\circ$ flüssig (BUTLEROW, *Z.*, 1867, 363). Spec. Gew. = 2,046 (Luft = 1), Dichte im flüssigen Zustande = 0,60 bei 0° (RONALDS, *J.* 1865, 507). 1 Vol. absoluter Alkohol löst bei $14,2^\circ$ und 744,8 mm 18,13 Vol. Butan. In Wasser unlöslich. Giebt mit C_2H_5Cl (PELOUZE, CAHOUS).

Sekundäres Butan, (Isobutan, Trimethylformen, Trimethylmethan) C_4H_{10} .

Bildung und Darstellung. Tertiäres Butyljodür wird allmählich auf mit Wasser überhitztem Zink gegossen. $2 C(CH_3)_3J + Zn + H_2O = 2 C(CH_3)_3H + ZnJ_2 + ZnO$.

Es wird erst bei -17° flüssig, giebt mit Chlor tertiäres Chlorid $C(CH_3)_3Cl$. (BUTLEROW, *A.* 144, 10).

Pentan C_5H_{12} . Drei Formen möglich; vom normalen Butan lassen sich zwei, vom Isobutan ein drittes Pentan ableiten.

1. **Primäres (normales) Pentan**, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$.

Vorkommen. Im Petroleum, im Theeröl aus Boghead-Cannelkohle.

Flüssig, siedet bei 37° ; spec. Gew. = 0,6263 (17°). Giebt mit Chlor: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ und $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHClCH}_3$ (SCHORLEMMER, *Org. Chem.* 1871, 18).

2. **Secundäres Pentan**, $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_3$. *Vorkommen.* Im Petroleum.

Bildung. Neben Homologen und den Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n} bei der Bildung von Chlorzink auf Fuselöl (Gährungs-Amylalkohol $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$).

Darstellung. Aus Jodamyl, Zink und Wasser bei 140° . — Aus den rohen Amylen, durch Zusatz von Brom, abgeschieden werden.

Flüssig, siedet bei 30° , wird beim 24° nicht fest. Spec. Gew. = 0,6385 (bei 14°). LAND, A. 74, 56). — Liefert beim Behandeln mit Chlor Tetrachlorpentan, das nicht unzerstört bei 240° siedet und mit alkoholischem Kali in HCl und KCl (Siedep.: 200°) zerfällt. (BAUER, *J.* 1860, 405).

3. **Tertiäres Pentan**, (Tetramethylmethan). $\text{C}(\text{CH}_3)_4$.

Bildung. Aus tertiärem Jodbutyl und Zinkmethyl. $2(\text{CH}_3)_3\text{CJ} + \text{Zn}(\text{CH}_3)_2 = 2\text{C}(\text{CH}_3)_4 + \text{ZnJ}_2$. (Lwow, *Z.* 1870, 520); aus Acetonchlorid $(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$ und Zinkmethyl. (Lwow, *Z.* 1871, 257).

Flüssig, siedet bei $9,5^\circ$, erstarrt bei -20° zu salmiakähnlichen Krystallen.

In einem normalen Kohlenwasserstoff ist ein Kohlenstoffatom mit höchstens zwei anderen, in einem secundären mit drei, in einem tertiären mit vier Kohlenstoffatomen verbunden.

Hexan. C_6H_{14} . — Fünf Formen möglich: eine normale, drei secundäre, ein tertiäres.**Normales Hexan**, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$.

Vorkommen. Im Petroleum. (Hauptbestandtheil des flüchtigsten Petroleum, Gasolin, Canadol).

Bildung. a) Aus Hexyljodür $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{J}$ mit Zink und Salzsäure oder mit Zink und Alkohol (ERLENMEYER, *J.* 1863, 521); — b) aus Jodpropyl und Natrium: $2\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{J} + 2\text{Na} = 2\text{NaJ} + \text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$; — c) bei der Destillation von Korksäure mit Baryumoxyd: $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_4 + 2\text{BaO} = \text{C}_6\text{H}_{14} + 2\text{BaCO}_3$; — d) durch Erhitzen von Benzol mit überschüssigem, concentrirten Jodwasserstoff auf 280° : $\text{C}_6\text{H}_6 + 8\text{HJ} = \text{C}_6\text{H}_{14} + 8\text{J}$ (BERTHELOT, *J.* 1867, 345. — So entsteht nur C_6H_{14} . WREDEN, A. 187, 184).

Flüssig, siedet bei $71,5^\circ$ (SCHORLEMMER); $68,4-68,8^\circ$ bei 744 mm (BERTHELOT, 184); spec. Gew. = 0,6630 (bei 17°). Chromylchlorid CrO_2Cl_2 erzeugt eine Säure, die bei $145-150^\circ$ siedende Flüssigkeit $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{ClO}$, die ammoniakalische Silberlösung färbt, sich aber nicht mit Natriumbisulfit verbindet und durch Kalilauge nicht zerlegt wird (ETARD, *B.* 10, 236). — Aus Hexan und Brom entsteht sofort $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{Br}$ (CAHOURS, *J.* 1862, 411). Durch überschüssiges Brom erhält man, bei $120-125^\circ$, krystallisirtes $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}_2$, neben $\text{C}_6\text{H}_6\text{Br}_2$ und $\text{C}_6\text{H}_8\text{Br}_2$; bei $130-140^\circ$ entsteht krystallisirtes C_6Br_6 (WAHL, *B.* 10, 402, 1234). Brom in siedendes Hexan getropft, liefert nur secundäres Hexylbromid $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{Br}$ (SCHORLEMMER, A. 188, 250).

Secundäre Hexane. 1. Diisopropyl (Tetramethyläthan) $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$.

Bildung. Durch Einwirkung von Natrium auf eine ätherische Lösung von Isopropyljodid (SCHORLEMMER, A. 144, 184); durch überschüssigen Jodwasserstoff auf Pinakon $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2 + 4\text{HJ} = (\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2 + 2\text{J}_2$ (BOUCHARDAT, *Z.* 1871, 699). — Bei einigen Reaktionen, welche die Bildung von Hexan voraussetzen lassen, scheint — dem Siedepunkte der gebildeten Producte nach — Diisopropyl zu entstehen: so beim Glühen von önanthsaurem Baryt $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H} - \text{CO}_2$. Siedep.: 58° ; spec. Gew. = 0,668 (bei 0°) (RICHTER, [5] 9, 432); — aus Diallyl $(\text{CH}_2\text{CHCH}_2)_2$ und Jodwasserstoff. Siedep.: 58° (BERTHELOT, *Bl.* 9, 268); — aus Mannit und überschüssigem Jodwasserstoff (BOUCHARDAT, A. ch. [5] 6, 124). Siedep.: $58-62^\circ$. Mannit giebt mit Jodwasserstoff zunächst $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{J}$, welches (s. oben) durch Wasserstoff in normales Hexan übergeht.

Diisopropyl ist flüssig; siedet bei 58° ; spec. Gew. = 0,6701 (bei $17,5^\circ$) (SCHORLEMMER, A. 144, 184). Liefert bei der Oxydation durch Chromsäure: Kohlensäure und Essigsäure.

2. Aethyl-Isobutyl $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$.

Vorkommen. Im Petroleum (WARREN).

Bildung. Aus Jodäthyl und Isobutyljodid mit Natrium (WÜRTZ, *J.* 1855, 185). $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{J} + (\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{J} + 2\text{Na} = (\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$.

Flüssig, siedet bei 62° ; spec. Gew. 0,7011 (bei 0°) (WÜRTZ).

3. Das dritte (?) secundäre Hexan $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ Methyläthyläthan entsteht aus dem Jodür des activen Amylalkohols durch Behandeln mit Jodnatrium. Siedep.: 60° ; inactiv (LE BEL, *Bl.* 25, 546).

Tertiäres Hexan. $(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ Trimethyläthylmethan.

lung. Aus tertiärem Butyljodür und Zinkäthyl.
 sig, siedet bei 43—48° (GORIAINOW, A. 165, 107).

C_7H_{16} . Neun Formen möglich (SCHORLEMMER, A. 136, 257).

normales Heptan. $CH_3(CH_2)_5CH_3$. *Vorkommen.* Im Petroleum.

lung. Durch Destillation von Azelaänsäure mit Baryt $C_9H_{18}O_4 + 2BaO = 2BaCO_3$. — Bei der Destillation des Terpentin von *Pinus sabiniana* (DOUGH, n) mit Wasser (THORPE, A. 198, 364).

sig, siedet bei 98° (aus Steinöl); 100,5° (aus Azelaänsäure); 98,4° (aus *Pinus sabin.*);
 r. = 0,7085 bei 0° (WARREN); 0,7006 bei 0° und 0,68856 bei 14,9° (THORPE);
 i 20,5° (aus Azelaänsäure). Brechungsindex, Zähigkeit etc.: THORPE. — Brom, in
 Heptan getropft, erzeugt secundäres *Heptylbromid* (SCHORLEMMER, A. 188, 253).

secundäre Heptane. 1. Aethylisoamyl $CH_3CH_2CH_2CH_2CH(CH_3)_2$.

lung. Aus Jodäthyl und Isoamyljodid mit Natrium und ebenso aus den resp.
 (GRIMSHAW, A. 166, 163).

sig, siedet bei 90,5°; spec. Gew. = 0,6819 bei 18,5° (WÜRTZ giebt den Siedep.
 d das spec. Gew. = 0,7069 bei 0°). Siedep.: 90,3° (cor.); spec. Gew. = 0,69691
 gegen Wasser von 4°); Ausdehnungscoefficient u. s. w.: THORPE, Soc. 37, 216.

Über kommt dasselbe Heptan im Petroleum vor und entsteht auch durch Elek-
 trisches Gemenges von essigsaurem und önanthsaurem Kali. Im letzteren Falle
 normal-Heptan gebildet werden müssen (SCHORLEMMER; WÜRTZ, A. 96, 372).

Diäthylmethan $(C_2H_5)_2CH$.

lung. Aus Orthoameisenäther mit Zinkäthyl und Natrium $CH(OC_2H_5)_2 - 3O =$
 $C_2H_5CH_2C_2H_5$.

sig, siedet bei 95—98°; spec. Gew. = 0,689 (bei 27°) (LADENBURG, B. 5, 752).

tertiäres Heptan. Dimethyl-Diäthylmethan $(CH_3)_2C(C_2H_5)_2$.

lung. Aus Acetonchlorid und Zinkäthyl $(CH_3)_2CCl_2 + Zn(C_2H_5)_2 = (CH_3)_2C$
 $+ ZnCl_2$.

sig, siedet bei 86—87°; spec. Gew. = 0,7111 bei 0° (FRIEDEL, LADENBURG, A. 142, 310).

C_8H_{18} . Achtzehn Formen möglich.

normales Octan. *Vorkommen.* Im Petroleum. (Käufliches Ligroin besteht
 h aus C_7H_{16} und C_8H_{18}).

lung. 1. Aus Sebacylsäure und Baryt. $C_{10}H_{18}O_4 = C_8H_{18} + 2CO_2$ (RICHE, A.
 — 2. aus normalem Butyljodid mit Natrium. $2C_4H_9J + 2Na = C_8H_{18} + 2NaJ$
 SCHORLEMMER, A. 161, 280); — 3. aus dem Jodür des Methylhexylcarbinols mit Zink und

$CH_3CH_2CH_2C_6H_{13} + H_2 = CH_3CH_2CH_2C_8H_{17} + HJ$ (SCHORLEMMER, A. 147, 227
 152). — 4. Aus normalem Octyljodid mit Natriumamalgam (ZINCKE, A. 152, 15).

sig, siedet bei 124°; spec. Gew. = 0,7083 bei 12,5° (A. 147, 227); 0,7032 bei 17°
 81). Siedep.: 125,46° (cor.); spec. Gew. = 0,71883 bei 0° (gegen Wasser von 4°);
 Ausdehnungscoefficient u. s. w.: THORPE, Soc. 37, 217.

secundäres Octan. Diisobutyl $(CH_3)_2CHCH_2CH_2CH(CH_3)_2$.

lung. Aus Isobutyljodid und Natrium (WÜRTZ, A. 96, 365). — Aus Isoamyljodid
 propyljodid mit Natrium $(CH_3)_2CHJ + (CH_3)_2CHCH_2CH_2J + Na_2 = C_8H_{18}$
 (SCHORLEMMER, A. 144, 188). — Durch Elektrolyse von valeriansaurem Kali

$H.CH_2.CO_2H = C_8H_{18} + 2CO_2 + 2H$ (KOLBE, A. 69, 261).

sig, siedet bei 108,5°; spec. Gew. = 0,7135 bei 0° (KOPP, A. 95, 336); 0,7088 bei 0°
 18, Soc. 35, 125); 0,694 bei 18° (KOLBE); 0,6980 (bei 16, 5° SCHORLEMMER; 0,688
 0,669 bei 50°; 0,626 bei 100° (W.). Siedep.: 108,53° (cor.); spec. Gew. = 0,71110
 gegen Wasser von 4°); Ausdehnungscoefficient u. s. w.: THORPE, Soc. 37, 219. —

it Chromsäure: Essigsäure und Kohlensäure. — Beim Chloriren entstehen ein
 und ein secundäres Chlorid $C_8H_{17}Cl$ (CARLETON, B. 10, 908).

en höheren Reihen wächst die Zahl der Isomeren sehr bedeutend. Für C_8H_{18}
 für $C_{10}H_{22}$ 75 und für $C_{11}H_{24}$ sogar 357 Formen möglich (CAYLEY, B. 8, 1056;
 B. 9, 1542).

C_9H_{20} . 1. Das im Petroleum vorkommende Nonan ist wahrscheinlich das nor-
 siedep.: 150,8°. (Käufliches Petroleum-Brennöl, Kerosene, hält C_8H_{18} bis $C_{10}H_{22}$).

isobutylisoamyl $(CH_3)_2CHCH_2CH_2CH_2CH(CH_3)_2$.

lung. Aus Isoamyljodid und Isobutyljodid mit Natrium.

p.: 132°; spec. Gew. = 0,7247 bei 0° (WÜRTZ, J. 1855, 575).

dimethyl-Diisopropylmethan (?) $(CH_3)_2C[CH(CH_3)_2]_2$ erhielt SILVA (B. 5,
 Isopropyljodid und Natriumamalgam bei 140°. — Siedep.: 130°.

Decan $C_{10}H_{22}$. 1. Im Petroleum.
Siedep.: 161°; spec. Gew. = 0,757 bei 16°.

2. Diisoamyl (C_5H_{11}) entsteht aus Isoamyljodid (WÜRTZ), (oder $C_5H_{11}Br$ GRIMSHAW, B. 10, 1602) und Natrium bei 140–150° oder durch Elektrolyse von capronsäurem Alkali (BRAZIER, GOSSLETH, A. 75, 265).

Siedep.: 158°; spec. Gew. = 0,7413 bei 0° (W.); Siedep.: 168° bei 751 mm (GRIMSHAW).

3. Isobutylhexyl (CH_3)₂CH.
(CH_3)₂CH. Durch Elektrolyse eines Gemenges von valerian- und önanth-säurem Alkali (WÜRTZ, J. 1855, 575).

Siedep.: 150–160°.

Ein bei 155–162° siedendes (mit 1 wahrscheinlich identisches) Nonan entsteht aus Terpentinöl ($C_{10}H_{18}$) und rauchender Jodwasserstoffsäure bei 275° (BERTHELOT, J. 1869, 332).

4. Im Senkohlentheeröl, neben Cumol u. s. w.

Siedep.: 171°; spec. Gew. = 0,7562 bei 15° (JACOBSEN, A. 184, 202).

Von den höheren Homologen sind noch synthetisch dargestellt:

Normales Dihexyl $C_{12}H_{26}$ = (C_6H_{13})₂ aus β Hexyljodid mit Zink und Salzsäure (neben Hexan) oder durch Elektrolyse von önanth-säurem Alkali (SCHORLEMMER, A. 61, 277). Siedep.: 201°; spec. Gew. = 0,7738 bei 17°.

Es sind 355 isomere Carbüre $C_{12}H_{26}$ und 802 isomere $C_{12}H_{24}$ theoretisch möglich (CAYLEY; HERMANN, B. 13, 792).

Carbür $C_{12}H_{24}$ (oder wohl eher $C_{12}H_{22}$?).

Bildung. Beim Erhitzen von Fluoren $C_{12}H_{10}$ mit höchst concentrirter Jodwasserstoffsäure auf 260° (BERTHELOT, A. ch. [5] 7, 510).

Siedep.: 240°.

Carbür $C_{12}H_{20}$ (oder richtiger $C_{14}H_{26}$?).

Bildung. Beim Erhitzen von Anthracen $C_{14}H_{10}$ mit (100 Thl.) höchst concentrirter Jodwasserstoffsäure auf 280° (BERTHELOT, B. 8, 239).

Siedep.: 240°.

Normales Dioctyl $C_{18}H_{38}$ = (C_8H_{17})₂.

Bildung. Aus normalem Octyljodid mit Natrium (ZINCKE, A. 152, 15). — Bei der Destillation von Quecksilberdioctyl $Hg(C_8H_{17})_2$ = (C_8H_{17})₂ + Hg. (EICHLEER, B. 12, 1882).

Perlmutterglänzende Blättchen, schmilzt bei 21° und siedet bei 278° (Z.). Spec. Gew. = 0,7438 bei 15° (E.).

| | 1. | 2. (3.) | 4. | 5. | 6. (7.) | 8. | 9. |
|------------------|------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| | Sdp. Spec. Gew. | Sdp. Spec. Gew. | Sdp. Spec. Gew. | Sdp. Spec. Gew. | Sdp. Spec. Gew. | Sdp. Spec. Gew. | Sdp. Spec. Gew. |
| C_2H_6 | — | — | — | — | — | — | — |
| C_3H_8 | — | — | — | — | — | — | — |
| C_4H_{10} | 30° 0,628 (18°) | — | — | — | — | — | — |
| C_5H_{12} | — | — | — | — | — | — | — |
| C_6H_{14} | — | — | — | — | — | — | — |
| C_7H_{16} | — | — | — | — | — | — | — |
| C_8H_{18} | 68° 0,660 (18°) | — | — | — | — | — | — |
| C_9H_{20} | 93° 0,690 (16°) | — | — | — | — | — | — |
| $C_{10}H_{22}$ | 117° 0,726 (15°) | — | — | — | — | — | — |
| $C_{11}H_{24}$ | 137° 0,741 | — | — | — | — | — | — |
| $C_{12}H_{26}$ | 161° 0,757 (16°) | — | — | — | — | — | — |
| $C_{13}H_{28}$ | 181° 0,768 | — | — | — | — | — | — |
| $C_{14}H_{30}$ | 196° 0,778 (20°) | — | — | — | — | — | — |
| $C_{15}H_{32}$ | 210° 0,790 (17°) | — | — | — | — | — | — |
| $C_{16}H_{34}$ | 216,2° | — | — | — | — | — | — |
| $C_{17}H_{36}$ | — | — | — | — | — | — | — |
| $C_{18}H_{38}$ | — | — | — | — | — | — | — |
| $C_{19}H_{40}$ | — | — | — | — | — | — | — |
| $C_{20}H_{42}$ | — | — | — | — | — | — | — |
| $C_{21}H_{44}$ | — | — | — | — | — | — | — |
| $C_{22}H_{46}$ | — | — | — | — | — | — | — |
| $C_{23}H_{48}$ | — | — | — | — | — | — | — |
| $C_{24}H_{50}$ | — | — | — | — | — | — | — |
| $C_{25}H_{52}$ | — | — | — | — | — | — | — |
| $C_{26}H_{54}$ | — | — | — | — | — | — | — |
| $C_{27}H_{56}$ | — | — | — | — | — | — | — |
| $C_{28}H_{58}$ | — | — | — | — | — | — | — |
| $C_{29}H_{60}$ | — | — | — | — | — | — | — |
| $C_{30}H_{62}$ | — | — | — | — | — | — | — |
| $C_{31}H_{64}$ | — | — | — | — | — | — | — |
| $C_{32}H_{66}$ | — | — | — | — | — | — | — |
| $C_{33}H_{68}$ | — | — | — | — | — | — | — |
| $C_{34}H_{70}$ | — | — | — | — | — | — | — |
| $C_{35}H_{72}$ | — | — | — | — | — | — | — |
| $C_{36}H_{74}$ | — | — | — | — | — | — | — |
| $C_{37}H_{76}$ | — | — | — | — | — | — | — |
| $C_{38}H_{78}$ | — | — | — | — | — | — | — |
| $C_{39}H_{80}$ | — | — | — | — | — | — | — |
| $C_{40}H_{82}$ | — | — | — | — | — | — | — |
| $C_{41}H_{84}$ | — | — | — | — | — | — | — |
| $C_{42}H_{86}$ | — | — | — | — | — | — | — |
| $C_{43}H_{88}$ | — | — | — | — | — | — | — |
| $C_{44}H_{90}$ | — | — | — | — | — | — | — |
| $C_{45}H_{92}$ | — | — | — | — | — | — | — |
| $C_{46}H_{94}$ | — | — | — | — | — | — | — |
| $C_{47}H_{96}$ | — | — | — | — | — | — | — |
| $C_{48}H_{98}$ | — | — | — | — | — | — | — |
| $C_{49}H_{100}$ | — | — | — | — | — | — | — |
| $C_{50}H_{102}$ | — | — | — | — | — | — | — |
| $C_{51}H_{104}$ | — | — | — | — | — | — | — |
| $C_{52}H_{106}$ | — | — | — | — | — | — | — |
| $C_{53}H_{108}$ | — | — | — | — | — | — | — |
| $C_{54}H_{110}$ | — | — | — | — | — | — | — |
| $C_{55}H_{112}$ | — | — | — | — | — | — | — |
| $C_{56}H_{114}$ | — | — | — | — | — | — | — |
| $C_{57}H_{116}$ | — | — | — | — | — | — | — |
| $C_{58}H_{118}$ | — | — | — | — | — | — | — |
| $C_{59}H_{120}$ | — | — | — | — | — | — | — |
| $C_{60}H_{122}$ | — | — | — | — | — | — | — |
| $C_{61}H_{124}$ | — | — | — | — | — | — | — |
| $C_{62}H_{126}$ | — | — | — | — | — | — | — |
| $C_{63}H_{128}$ | — | — | — | — | — | — | — |
| $C_{64}H_{130}$ | — | — | — | — | — | — | — |
| $C_{65}H_{132}$ | — | — | — | — | — | — | — |
| $C_{66}H_{134}$ | — | — | — | — | — | — | — |
| $C_{67}H_{136}$ | — | — | — | — | — | — | — |
| $C_{68}H_{138}$ | — | — | — | — | — | — | — |
| $C_{69}H_{140}$ | — | — | — | — | — | — | — |
| $C_{70}H_{142}$ | — | — | — | — | — | — | — |
| $C_{71}H_{144}$ | — | — | — | — | — | — | — |
| $C_{72}H_{146}$ | — | — | — | — | — | — | — |
| $C_{73}H_{148}$ | — | — | — | — | — | — | — |
| $C_{74}H_{150}$ | — | — | — | — | — | — | — |
| $C_{75}H_{152}$ | — | — | — | — | — | — | — |
| $C_{76}H_{154}$ | — | — | — | — | — | — | — |
| $C_{77}H_{156}$ | — | — | — | — | — | — | — |
| $C_{78}H_{158}$ | — | — | — | — | — | — | — |
| $C_{79}H_{160}$ | — | — | — | — | — | — | — |
| $C_{80}H_{162}$ | — | — | — | — | — | — | — |
| $C_{81}H_{164}$ | — | — | — | — | — | — | — |
| $C_{82}H_{166}$ | — | — | — | — | — | — | — |
| $C_{83}H_{168}$ | — | — | — | — | — | — | — |
| $C_{84}H_{170}$ | — | — | — | — | — | — | — |
| $C_{85}H_{172}$ | — | — | — | — | — | — | — |
| $C_{86}H_{174}$ | — | — | — | — | — | — | — |
| $C_{87}H_{176}$ | — | — | — | — | — | — | — |
| $C_{88}H_{178}$ | — | — | — | — | — | — | — |
| $C_{89}H_{180}$ | — | — | — | — | — | — | — |
| $C_{90}H_{182}$ | — | — | — | — | — | — | — |
| $C_{91}H_{184}$ | — | — | — | — | — | — | — |
| $C_{92}H_{186}$ | — | — | — | — | — | — | — |
| $C_{93}H_{188}$ | — | — | — | — | — | — | — |
| $C_{94}H_{190}$ | — | — | — | — | — | — | — |
| $C_{95}H_{192}$ | — | — | — | — | — | — | — |
| $C_{96}H_{194}$ | — | — | — | — | — | — | — |
| $C_{97}H_{196}$ | — | — | — | — | — | — | — |
| $C_{98}H_{198}$ | — | — | — | — | — | — | — |
| $C_{99}H_{200}$ | — | — | — | — | — | — | — |
| $C_{100}H_{202}$ | — | — | — | — | — | — | — |

inkohlenwasserstoffe entstehen häufig bei Zersetzungen in höherer Temperatur (S. 88): durch Erhitzen von Paraffin in geschlossenen Röhren (4. THORPE, YOUNG, 1); — Erhitzen roher Fettsäuren mit überhitztem Wasserdampf (5. CAHOURS, 1); — Destillation des schwammigen Rückstandes von der Darstellung des Oenanthen C_nH_{2n} (7. WÜRTZ, A. 128, 225). Wir fügen hinzu die aus Petroleum (6. CAHOURS, PELOUZE, A. ch. [4] 1, 5; 2. WARREN, Z. 1865, 668; J. 1868, 330; — 3. STORER, Z. 1868, 228; 3. LEFEBVRE, Z. 1869, 185), und aus den Destillaten der Bogheadkohle (8. WILLIAMS, A. 102, 126; 108, 384; 125, 106; 126, 103), Steinkohle (SCHORLEMMER, A. 125, 103) erhaltenen, sowie beim Lösen von Spiegelsäuren (neben C_nH_{2n}) (9. CLOËZ, Bl. 30, 174), gebildeten Carbüre.

Paraffin, Solaröl, werden durch Destillation von Braunkohle (auch Torf, Bogheadkohle) gewonnen. Der rohe Theer wird rectificirt, wobei zunächst Oele übergehen, dann Paraffin. Die Oele werden durch Aetznatron von Kreosot befreit, mit Schwefelsäure und dann mit Wasser gewaschen und hierauf rectificirt. Es geht zunächst Benzin (spec. Gew. 0,77—0,79), dann Solaröl (Brennöl, spec. Gew. 0,825—0,830), hierauf schwaches Schmieröl und zuletzt Paraffin. Das Rohparaffin wird mit concentrirter Schwefelsäure behandelt, mit Wasser gewaschen und dann destillirt, um noch flüchtiges Oel abzuscheiden. Das bei Kälte erstarrte Destillat wird gepresst, dann wiederholt mit Benzin zusammengepresst, gepresst und endlich durch Thierkohle entfärbt. Das in den schweren Theilen enthaltene Paraffin kann daraus durch starkes Abkühlen gewonnen werden.

Ozokerit in Galizien, Rumänien, auf der Insel Tschelekän an der Ostküste des Caspischen Meeres und auf der Insel Swjatoi bei Baku (hier Neftegil genannt), ist ein natürliches Paraffin. Es wird destillirt und hierbei noch einiges Oel erhalten, oder man extrahirt es direkt (Ceresin).

Die natürlichen Erdöle halten ansehnliche Mengen Paraffin. Das Rangoon-Oel enthält 6% Paraffin und 41% Leuchtöle.

Paraffin besteht aus einem Gemisch sehr kohlenstoffreicher Homologen des Methans. Es setzt sich durch eine hohe Indifferenz aus: selbst rauchende Schwefelsäure ist ohne Wirkung darauf (parum affinis). Chlor wirkt erst in höherer Temperatur ein. Durch Verkrystallisiren aus Alkohol werden Antheile erhalten, deren Schmelzpunkte 45 und 65° liegen. Die Analysen lassen nicht über die Formel entscheiden:

berechnet für

| | $C_{21}H_{44}$ | $C_{24}H_{50}$ | $C_{27}H_{56}$ | Mittel der Analysen |
|---|----------------|----------------|----------------|---------------------|
| C | 85,13 | 85,21 | 85,26 | 85,15 |
| H | 14,87 | 14,79 | 14,74 | 14,85 |
| | 100,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00 |

(LIEBIG, J. 1857, 480).

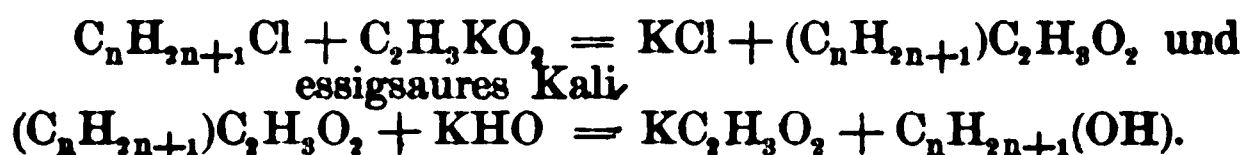
Paraffin des Handels enthält meist etwa 1% Sauerstoff, der ihm durch Erhitzen im Rohr entzogen werden kann. Der im Alkohol schwer lösliche Antheil des Paraffins schmilzt bei 37° und enthält $C_{20}H_{42}$, neben anderen Kohlenstoffen. Durch Erhitzen mit PCl_5 kann daraus ein Chlorid $C_{20}H_{40}Cl_2$ dargestellt werden (LIPPMANN, HAWLICZEK, B. 12, 69).

Beim Behandeln von erhitztem Paraffin mit Chlor erhielt BOLLEY (A. 106, 230) Verbindungen, welche etwa den Formeln $C_{26}H_{54}Cl_2$ bis $C_{28}H_{58}Cl_2$ entsprachen. — GILL und BOLLEY (Z. 1865, 65) oxydirten Paraffin mit Chromsäure und mit verd. Salpetersäure, erhielten Cerotinsäure $C_{27}H_{54}O_2$, Essigsäure, Bernsteinsäure u. s. w. — Durch Salpetersäure entsteht aus Paraffin die Paraffinsäure $C_{13}H_{28}NO_2$ (?) ein bei -10° erstarrendes Oel, vom spec. Gew. = 1,14 bei 14° , deren Salze amorph sind (CHAMPION, J. 1872, 352). Mit rauchender Salpetersäure liefert Paraffin Bernsteinsäure, Essigsäure $C_2H_4O_2$, aber keine Cerotinsäure (POUCHET, Bl. 23, 111). Das Paraffin enthält wenigstens 24—27 Atome Kohlenstoff.

Beim längeren Erhitzen auf 150° , an der Luft, färbt sich Paraffin braun, unter Abgabe von Wasserstoff-Absorption (BOLLEY, TUCHSCHMID, Z. 1868, 500). In verschlossenen Gefäßen bei hoher Temperatur ausgesetzt, spaltet sich Paraffin, unter Abgabe von wenig Gasen, in Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} (C_8H_{18} bis $C_{11}H_{24}$) und C_nH_{2n+2} (C_8H_{18} bis $C_{11}H_{24}$) und noch feste, nicht unzersetzt flüchtige Homologe (THORPE, YOUNG, A. 165, 1). — Über die Zusammensetzung des Paraffins: FILIPPUSZI, J. 1855, 630. — Steinöl und Paraffin in Lava: (LIEBIG, B. 10, 293).

II. Alkohole. $C_nH_{n+2}O = C_nH_{n+1}(OH)$.

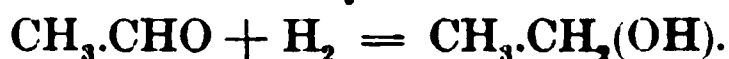
Als *Alkohole* bezeichnet man Hydroxyl(HO)-Derivate der Kohlenwasserstoffe. E größtentheils unzersetzt siedende Flüssigkeiten, deren Löslichkeit im Wasser, mit dem Kohlenstoffgehalte, abnimmt. Sie entstehen, indem man die Chloride der Grenzkohlenwasserstoffe mit viel Wasser im zugeschmolzenen Rohr erhitzt. $C_nH_{n+1}Cl + H_2O = C_nH_{n+1}.OH + HCl$. Bei wenig Wasser würde die freiwerdende Salzsäure eine Reaktion im entgegengesetzten Sinne bewirken: $C_nH_{n+1}.OH + HCl = C_nH_{n+1}Cl + H_2O$, d. h. ein Theil des Chlorides bliebe unverändert. Man verhindert die Wirkung der Salzsäure durch einen Zusatz von Base zum Wasser, oder man stellt zunächst Aether einer sauerstoffhaltigen Säure dar, und zerlegt denselben durch Behandlung mit Alkali, unter gewöhnlichem Druck:



Die Alkohole erinnern, in ihrem Verhalten, an die Basen der Mineralchemie. Wie verbinden sich die Alkohole direkt mit Säuren, aber die Bildung dieser Verbindungen ist eine zusammengesetzte Aether genannt — erfolgt für gewöhnlich nicht quantitativ, die ganze Masse beider Componenten. In den zusammengesetzten Aethern sind die Eigenschaften der (unorganischen) Säuren meist verdeckt: in dem salzsauren Aethyläther z. B. durch Silberlösung kein Chlorsilber gefällt, die Kohlensäure-Aether brausen mit Säuren. Trotz dieser scheinbaren Beständigkeit können aber die zusammengesetzten Aether schon durch Wasser in ihre Bestandtheile gespalten werden.

In den Alkoholen kann der Wasserstoff des Hydroxyls auch durch Metalle verdrängt werden, doch gelingt eine derartige Substitution direkt nur durch stark elektropositive Metalle wie Kalium oder Natrium. Die gebildeten Metallderivate werden durch Wasser zersetzt.

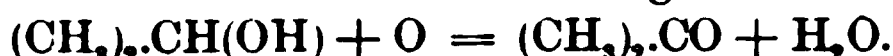
Je nachdem das Hydroxyl an ein zweifach-, einfach- oder gar nicht genisirtes Kohlenstoffatom gebunden ist, unterscheidet man die Alkohole als primäre, secundäre und tertiäre. Erstere halten also die Gruppe $R.CH_2.OH$ (wo R ein beliebiges Kohlenwasserstoffradikal bedeutet) und gehen bei der Oxydation in eine Säure mit gleichem Kohlengehalte über: $R.CH_2.OH + O_2 = R.CO.OH + H_2O$. Sie entstehen durch Behandeln der entsprechenden Aldehyde mit Wasser und Natriumamalgam:



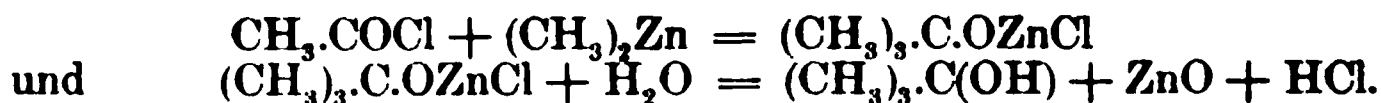
Die secundären Alkohole $\begin{smallmatrix} R \\ R_1 \end{smallmatrix} > CH.(OH)$ entstehen durch Wasserstoffanlagerung an Ketone mittelst Wasser und Natriumamalgam:



Bei der Oxydation werden sie wieder in Ketone übergeführt:

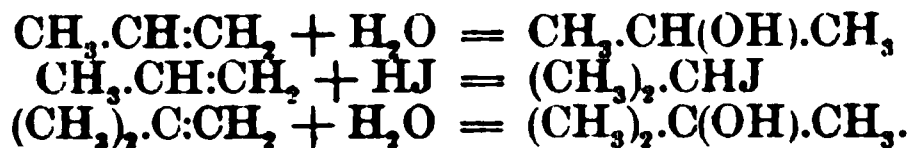


Die tertiären Alkohole $(RR_1R_2).C(OH)$ entstehen bei der Wechselwirkung von Alkylchloriden und Zinkradikalen



Bei der Oxydation liefern tertiäre Alkohole kein Produkt mit gleichem Kohlenstoffatom wie primäre und secundäre Alkohole, sondern sie geben Säuren mit weniger Kohlenstoffatomen als sie selbst im Molekül besitzen. — Tertiäre Alkohole unterscheiden sich dadurch von den primären und secundären Alkoholen, dass sie sich nicht mit Wasser verbinden (MENSCHUTKIN, *Ж.* 10, 368).

Secundäre und tertiäre Alkohole, sowie deren Aether, werden ferner gebildet durch direkte Anlagerung von Wasser, resp. Säuren, an ungesättigte Kohlenwasserstoffe. Je nachdem hierbei das Hydroxyl (oder der Säurerest) an freies Kohlenstoffatom oder an ein hydrogenisirtes Kohlenstoffatom tritt, resultirt ein tertiärer oder secundärer Alkohol (oder deren Aether).



Von den isomeren Alkoholen besitzen die primären Alkohole den höchsten, die tertiären den niedrigsten Siedepunkt. Dasselbe gilt für die correspondirenden Aether (oder deren Alkohole).

und tertiäre Alkohole sind weniger beständig als primäre. Bei der Einwirkung von Reagenzien, besonders von Säuren, zerfallen sie viel leichter in Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} .

Namen der Alkohole. Bezeichnet man den Holzgeist $CH_3.OH$ als Carbinol, $CH_3.CH_2(OH)$ = Methylcarbinol, — Propylalkohol $CH_3.CH_2.CH_2(OH)$ u. s. w.

Der Alkohol: s. S. 119.

Der Alkohole: KOLBE, A. 132, 102.

Alkohol (Holzgeist) $CH_3.OH$.

n. An Salicylsäure gebunden im Gaultheria-Oel.

Bei der trocknen Destillation des Holzes und der Runkelrübenmelasse (7, 148).

ng. Der vom Theer abgegossene rohe Holzessig wird mit Kalk gekocht und der reine Holzgeist rectificirt und dann mit Wasser verdünnt. Dadurch werden Glycerin, Kohlenwasserstoffe u. s. w. gefällt. Der wässerige Holzgeist wird destillirt und entwässert. Um ihn die letzten Beimengungen an Aceton und fremden Gerüchen, stellt man einen zusammengesetzten Aether dar, reinigt diesen durch Destillation und zerlegt ihn durch ein Alkali. Es resultirt ein wässeriger Holzgeist, der (über Kalk) zu entwässern ist. Man bereitet zu diesem Zweck zunächst Aether aus Essigsäure und verseift denselben durch Kochen mit Wasser (WÖHLER, A. 81, 376). Man entfernt das Ammoniak (GRODZKI, KRÄMER, B. 7, 1494). Man zerlegt benzoësauren Aether durch Digeriren mit einer Lösung von 1 Thl. Aetznatron in 3 Thle. Wasser (CARUS, A. 110, 210). — 3 Thle. Ameisensaures Methyl werden mit (in 6 Thle. Wasser gelöst) digerirt. (KRÄMER, GRODZKI, B. 9, 1928).

z. des rohen Holzgeistes (KRÄMER, GRODZKI, B. 9, 1920): wenig Aldehyd, Dimethylalkohol, Aceton, Methyläthylketon und höhere Acetone, aus denen durch Destillation und symmetrisches Dimethyläthylbenzol abgeschieden werden kann.

ire Bestimmung des Holzgeistes. Zur Prüfung des käuflichen Holzgeistes nimmt man 5 Ccm desselben langsam auf 30 g Jodphosphor tropfen (in der Minute kann erwärmt man am Rückflusskühler 5 Minuten lang im Wasserbade). Man entfernt das Jodmethyl ab. Das Destillat versetzt man mit Wasser bis zu 25 Ccm, bestimmt das Volumen des gebildeten Jodmethyls. 5 Ccm chemisch reinen destillirten Holzgeistes geben 7,45 Ccm Jodmethyl, statt der theoretischen 10 Ccm (KRELL, B. 6, 1310). (GRODZKI und KRÄMER (B. 7, 1495; 9, 1928) ziehen die PJ-Probe anzuwenden, und, nach dem Zutropfen des Holzgeistes, 5 Ccm einer 1%igen Jod in 1 Thl. Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,7) zufließen zu lassen. Destillirt, destillirt u. s. w.

tal $C_6H_5(OCH_3)_2$, das im rohen Holzgeist vorkommt und bei 64° siedet, auch Jodmethyl, verbindet sich aber nicht mit Anilin zu Dimethylanilin. Es ist zur Darstellung von Dimethylanilin dienen, so liefert die PJ₂-Probe, von Methylacetal, falsche (zu hohe) Resultate. (KRÄMER, GRODZKI).

ng von Aceton im Holzgeist. Die Gegenwart von Aceton wirkt sehr nachtheilig auf die Darstellung von Dimethylanilin. Zur Bestimmung desselben schüttelt man einen getheilten Mischcylinder, 10 Ccm Doppelt-Normalnatronlösung mit 1 Ccm Jodmethyl, unter Schütteln, 5 Ccm Doppelt-Normaljodlösung hinzu, und später mit Aether. Die Aetherschicht wird gemessen, ein aliquoter Theil derselben wird auf einem Uhrglase verdunstet und das rückständige Jodoform gewogen. Das Gewicht des Jodoforms (auf die ganze Aetherschicht berechnet), mit 0,28 multiplicirt, gibt die in 1 Ccm Holzgeist enthaltene Menge Aceton an. Enthält der Holzgeist 1% Aceton, so ist eine kleinere Menge (als 1 Ccm) davon anzuwenden. (KRÄMER, GRODZKI, B. 10, 1002).

weise und Bestimmung von Holzgeist im Weingeist, wird das rohe Jodmethyl erhitzt, das gebildete Methylanilin in Freiheit gesetzt und durch ein Natriumsalz, Kupfernitrat und Quarzsand in Anilinviolett übergeführt. Man löst in Alkohol und schätzt durch colorimetrisches Vergleichen den Gehalt an Holzgeist (RICHE, BARDY, B. 8, 697).

alkohol in jeder Hinsicht analoge Flüssigkeit. Wirkt im verdünnten Zustande harmlos, in concentrirtem Zustande giftig. Löst Fette, Glycerin, u. s. w. in derselben Weise wie Weingeist und wird daher (in England) häufig als Lösungsmittel in der Industrie benutzt. Siedep.: 66,78° (REGNAULT) 64,8°; (VINCENT, B. 33, 469); 65,75—66,25° (GRODZKI, KRÄMER); spec. Gew. = 0,8142 bei 15°, 0,796 bei 20°. Beim Mischen mit Wasser tritt Contraction ein.

Spec. Gew., Siedepunkt, spec. Wärme u. s. w. von wässrigem Holzgeist: A. J. 1872, 55.

| Gewichts-Proc. an Holzgeist | Spec. Gew. bei 10° | Spec. Gew. bei 20° | Siedep. | Volumen- Procen | Spec. Gew. bei 15° |
|--------------------------------|-----------------------|-----------------------|---------|--------------------|-----------------------|
| 10 | 0,98632 | 0,98384 | 82,57° | 2 | 0,9971 |
| 20 | 0,97478 | 0,97080 | 75,26° | 5 | 0,9929 |
| 30 | 0,96222 | 0,95675 | 70,68° | 10 | 0,9879 |
| 40 | 0,94729 | 0,94054 | 68,31° | 20 | 0,9742 |
| 50 | 0,92991 | 0,92205 | 67,08° | 40 | 0,9500 |
| 60 | 0,91048 | 0,90207 | 65,75° | 50 | 0,9345 |
| 70 | 0,88933 | 0,88035 | 64,65° | 60 | 0,9234 |
| 80 | 0,86598 | 0,85655 | 63,13° | 80 | 0,8713 |
| 90 | 0,84054 | 0,83079 | 60,96° | 90 | 0,8462 |
| 100 | 0,81371 | 0,80334 | 58,60° | 100 | 0,7995 |

(DUCLAUX, A. ch. [5] 13, 87).

Bei der Destillation über erhitztem Zinkstaub zerfällt der Methylalkohol in Kohlenoxyd und Wasserstoff, neben sehr kleinen Mengen Methan (JAHN, B. 13, 1872). Bei der Einwirkung von ZnCl_2 auf Holzgeist entstehen hauptsächlich gasförmige Kohlenwasserstoffe $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$, neben etwas Hexamethylbenzol (LEBEL, GREENE, J. 1878, 1879). Bei der Elektrolyse einer Mischung von Holzgeist und verdünnter Schwefelsäure entsteht Methylal $\text{CH}_3(\text{OCH}_3)_2$. (RENARD, A. ch. [5] 17, 290). — Natriummethylat CH_3ONa bindet sich bei 160° mit Kohlenoxyd zu Essigsäure. Lässt man CO auf ein Gemisch von CH_3ONa und Natriumacetat einwirken, so entsteht Propionsäure und eine bei 230° siedende, flüssige Säure $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2$ (?) (GEUTHER, FRÖLICH, A. 202, 312).

Verbindungen. Holzgeist verbindet sich mit Basen und Salzen, nach Art des Alkohols. $\text{LiCl} \cdot 3\text{CH}_3\text{O}$ (SIMON, J. pr. [2] 20, 374). — $\text{Na} \cdot \text{CH}_3\text{O} \cdot 2\text{CH}_3\text{O}$ (FRÖLICH, A. 20, 1876). — $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{CH}_3\text{O}$ (SIMON). — $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{CH}_3\text{O}$. Sechseckige Tafeln; wird durch Wasser zerlegt, zersetzt sich nicht bei 100°. (KANE, A. 19, 168). — $\text{BaO} \cdot 2\text{CH}_3\text{O}$. Nadeln. (DUMAS, A. 15, 10). — TiCH_3O (LAMY, J. 1864, 466). — $\text{SbCl}_5 \cdot \text{CH}_3\text{O}$ Blätter; schm. bei 81° (W. J. 1876, 332). — Verhalten von Holzgeist gegen SnCl_4 , FeCl_3 , SbCl_5 , BF_3 , SiF_4 (MANN, A. 33, 208).

Aethylalkohol $\text{C}_2\text{H}_5\text{O} = \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$.

Vorkommen. Im Harne der Diabetiker, neben Aceton. Aethylverbindungen finden sich in den unreifen Früchten von *Heracleum giganteum*, *Pastinaca sativa*, *Anthriscus folium* (GUTZEIT, A. 177, 344).

Bildung. In Früchten (Äpfel, Kirschen u. s. w.) tritt, bei Abschluss von Alkohol- und Essiggärung ein. Gleichzeitig wird CO_2 gebildet. (LECHARTIER, B. J. 1869, 1097; 1874, 950). Die gleiche Reaktion erfolgt beim Aufbewahren der Früchte in Kohlensäure (PASTEUR, J. 1872, 852) oder in Stickstoff (MÜNTZ, Bl. 31, 138). In kleiner Menge bei der Gärung von Mannit oder Glycerin mit Kreide und faule Früchte (BERTHELOT, J. 1857, 509). — Bei der Absorption des Aethylens C_2H_4 durch Schwefelsäure entsteht Aethylschwefelsäure, welche beim Destilliren mit Wasser Weingeist $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ bildet. $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{C}_2\text{H}_5\text{HSO}_4$ und $\text{C}_2\text{H}_5\text{HSO}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{H}_2\text{SO}_4$ (F. P. 14, 282). — HEMILIAN (B. 8, 661) fand Weingeist im rohen Holzgeist.

Darstellung. Durch Gärung des Zuckers mit Hefe. Die durch die Gleichung $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 = 2\text{C}_2\text{H}_5\text{O} + 2\text{CO}_2$ angedeutete Menge Alkohol wird in der Praxis nie erreicht, da Glycerin (PASTEUR, A. 106, 338), Bernsteinsäure (SCHMIDT, A. 126, 126; PASTEUR, 264) und Fuselöl, auf Kosten des Kohlenstoffs im Zucker, gebildet werden. In der Brennerei wird zunächst Stärkemehl (meist gedämpfte und zerkleinerte Kartoffeln) bei 60° durch Diastase (aus gekeimter Gerste) in Glykose verwandelt (eingemaischt). Das Maischewasser (die Maische) wird von den Trebern abgesondert, auf 18—20° abgekühlt (um die Gärung von Milchsäure zu vermeiden) und dann mit Hefe in Gärung gesetzt. Die weingare Maische wird destillirt, wobei ein roher Spiritus (LUTTER) übergeht und Schlempe zurückbleibt. Den Rohspiritus rectificirt man in Apparaten, welche eine sofortige Trennung des Aethylalkohols von der Hauptmenge des mit überdestillirten Wassers und Fuselöls gestatten. Diese Trennung geschieht als Phlegma im Dephlegmator an. Je höher die Temperatur beim Gähren war, desto mehr schweres Fuselöl bildet sich (PIEBRE, J. 1871, 832). Die letzten Antheile von Aethylalkohol entfernt man durch Filtriren über ausgeglühte Holzkohle. Der entfuselte Weingeist giebt bei der Destillation im „Colonnen-Apparate“ den Sprit, d. h. rectificirten Weingeist von 90—96% Alkohol. Die ersten Antheile des überdestillirenden Spiritus, 1/3 des Rohsprit, der Vorlauf, halten Aldehyd, Acetal, Collidin, Essigsäure und Crotonaldehyd.

ER, PINNER, *B.* 2, 401; 3, 75; 4, 787; KKKULÉ, *B.* 4, 718). Zuletzt kommt der „auf“ ($\frac{1}{300}$ Vol. des Rohsprit), das sogen. Fuselöl, welches Propyl-, Isobutyl- und Alkohol enthält. (Zusammensetzung des Runkelrüben-Fuselöls: PERROT, *A.* 105, 64). Medischen Fuselöl fand RABUTEAU, (*B.* 33, 178): Propyl-, Isopropyl-, Isobutyl- und Alkohol, Methyl-Propylcarbinol und oberhalb 132° siedende Produkte.

Aboluter Alkohol. Die letzten Antheile Wasser lassen sich dem Alkohole nicht durch Destillation entziehen. Man entfernt das Wasser durch geprühte Pottasche oder durch Kupfervitriol. Im Großen benutzt man Chlorcalcium, das aber mit dem Alkohol eine Verbindung eingeht, die erst in höherer Temperatur allen Weingeist abdestillirt hat daher stets Verlust an Weingeist und kann nur in kupfernen Gefäßen verwendet werden.

Im Kleinen wendet man am besten Aetzkalk an (SOUBEIRAN, *A.* 30, 356, MEYER, *Z.* 1865, 260). Man erhitzt den Alkohol mit je 250 Thln. CaO pro Liter, in einem Rückflusskühler. Nach $\frac{1}{2}$ bis 1 Stunde wird der Alkohol abdestillirt.

Man lässt eine kleine Menge Alkohol vom Kalk, bei 100° zurückgehalten. Enthält der Alkohol mehr als 5% Wasser, so muss die Operation wiederholt werden (ERLENMEYER, *L.* 160, 249). Bei größerem Wassergehalt wendet man zunächst Pottasche an, weil der Kalk zu heftig einwirkt. Alle im absoluten Alkohol enthaltenen Spuren von Wasser werden zunächst über, und auch die letzten Antheile sind wasserhaltig, da absoluter Alkohol beim Kalkhydrat Wasser entzieht (SOUBEIRAN). Bringt man zum Kalk noch etwas Baryt BaO, so zeigt die eintretende Gelbfärbung der Flüssigkeit den Moment der Entwässerung an (BERTHELOT, *J.* 1862, 392).

Erhitzen von wasserhaltigem Alkohol mit Kieselsäure-Aether auf 100° entsteht absoluter Alkohol (FRIEDEL, CRAFTS, *A. ch.* [4] 9, 5).

Alkohol diffundirt durch thierische Membran viel langsamer als Wasser. In eine Blase eingeschlossen nimmt er daher an Stärke rasch zu (SÖMMERING). Aehnlich verhält es sich beim Lagern des Weingeistes (Branntweins) in Fässern.

Probe von Wasser im Alkohol. In ein 12 mm breites Proberohr giesse man etwas Benzol C_6H_6 und einen Tropfen Alkohol. Bei höchstens 3% Wasser bleibt die Flüssigkeit klar, bei 3—7% Wasser entsteht eine Wolke und bei über 7% wird das Wasser in Tropfen abgeschieden. — Bringt man (1 mg) Anthrachinon mit etwas Natrium zusammen, und gießt absoluten Alkohol darauf, so tritt eine grüne Färbung beim Durchschütteln mit Luft verschwindet. Enthält der Alkohol eine Spur Wasser, so erhält man eine rothe Färbung, die beim Schütteln mit Luft verschwindet, beim Stehen aber wieder erscheint (CLAUS, *B.* 10, 927).

Eigenschaften. Wasserhelle Flüssigkeit, Siedep. $78,4^{\circ}$ bei 760 mm (KOPP, MENDELÉJEV; $78,3^{\circ}$ (REGNAULT); spec. Gew. = 0,79367 bei 15° (gegen Wasser von 4°). Wird über 100° nur dickflüssig; äußerst hygroskopisch; mischt sich mit Wasser unter Vertheilung und Contraction. Das Maximum der Contraction entspricht ungefähr der Mischung $C_2H_5O + 3H_2O$ (49,836 Vol. Wasser und 53,939 Vol. Alkohol von 0° geben statt 103,775 Vol., MENDELÉJEV). Dies deutet auf das Entstehen einer wahren Verbindung hin. Auch die „Transpiration“ eines Gemisches von $C_2H_5O + 3H_2O$ ist größer, je höherem oder niederen Wassergehalt (GRAHAM, *A.* 123, 102). 1 Theil Schnee und 1 Theil Alkohol von 99% und 0° gemengt, bewirken eine Temperaturerniedrigung von 1° bei 70 procentigem Weingeist von -20° .

Alkohol löst Fette, Oele, Harze (überhaupt kohlenstoffreiche Körper). Carbonate und Sulfate (z. B. Gyps) sind im Alkohol unlöslich. $LiCl$, $CaCl_2$, $Ca(NO_3)_2$, $SrCl_2$ sind im Alkohol löslich, $Ba(NO_3)_2$, $Sr(NO_3)_2$ aber unlöslich (Trennung des Lithium vom Kalium durch Löslichkeit, Ca und Sr von Ba...). Daher zersetzt in Alkohol gelöste Salpetersäure Bariumcarbonat, aber nicht Baryum- oder Strontiumcarbonat; in Alkohol gelöste Schwefelsäure zersetzt keine Carbonate, wohl aber Acetate.

Alkohol eingenommen wirkt der Alkohol, im verdünnten Zustande, berauschend, in höherer Dosis als tödtliches Gift. Er coagulirt die Albuminate und schützt dadurch die Organe vor Fäulnis (Aufbewahren anatomischer Präparate). Alkohol, über schwach erhitzten Zinkstaub geleitet, zerfällt in Aethylen und Wasserstoff (JAHN, *B.* 13, 987), während bei Dunkelrothgluth eine glatte Spaltung in CO, CH_4 und H_2 eintritt. $C_2H_5O = CO + CH_4 + H_2$ (JAHN, *B.* 13, 987).

Oxydationsmittel führen den Alkohol in Aldehyd und Essigsäure über. Atmosphärischer Sauerstoff wirkt nur bei Gegenwart von stickstoffhaltigen organischen Substanzen (Gährung); reiner Alkohol bleibt unverändert. Alkohol mit etwas Fleisch und Wasser versetzt, gährt, wobei Capronsäure $C_6H_{11}O_2$, Caprylsäure $C_8H_{17}O_2$, und Homologe entstehen (BÉCHAMP, *J.* 1868, 430; 1869, 308).

Alkohol in Alkohol geleitet liefert Chloral; Brom bildet Bromal, Bromoform, Dibrom- und Bromkohlenstoff CBr_4 (SCHÄFER, *B.* 4, 366). Beim Destilliren mit wässriger Chlorcalcium-Lösung entsteht Chloroform. Uebergießt man trocknen Chlorkalk mit absolutem

Alkohol, so tritt eine lebhafte Reaktion ein, und es destillirt ein grünlichgelbes Oel (Unterchlorigsäure-Aethyläther?), das sich am Lichte oder beim Erwärmen sionsartig zersetzt. Bei dieser Zersetzung treten Aldehyd, HCl , HClO_2 , Monochloro wenig Dichloracetal u. a. Körper auf (SCHMIDT, GOLDBERG, *J. pr.* [2] 19, 393). — Bei Einwirkung von Salpetersäure entstehen: Essigsäure, Glyoxal, Glyoxalsäure, Glykol Oxalsäure und Salpetrigäther. Salpetersaures Quecksilber bildet Knallquecksilber. — concentrirte Schwefelsäure wirkt je nach Stärke, Quantität oder Temperatur ein und Aethylschwefelsäure, Aether oder Aethylen. Letzteres entsteht immer beim Behalten des Weingeistes mit stark wasserentziehenden Mitteln. — Beim Erhitzen von Alkohol schwefliger Säure auf 200° werden: Aethylschwefelsäure, freie Schwefelsäure, $\text{A}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$, Mercaptan $\text{C}_2\text{H}_5(\text{SH})$ und Schwefel gebildet (PAGLIANI, *J.* 1878, 518).

Verbindungen. $\text{LiCl} \cdot 4\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ (SIMON, *J. pr.* [2] 20, 373).

Natrium löst sich in absolutem Alkohol unter Wasserstoffentwicklung. Aus der gesättigten warmen Lösung krystallisirt beim Erkalten $\text{NaC}_2\text{H}_5\text{O} \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$. Die Verbindung verliert im Vacuum bei 180° allen Alkohol und hinterlässt amorphes Natrium-Alkoholat $\text{NaC}_2\text{H}_5\text{O}$ (GEUTHER, *Z.* 1868, 378). WANKLYN (*A.* 150, 200) erhielt die Verbindung $\text{NaC}_2\text{H}_5\text{O} \cdot 3\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$. Chlor wirkt auf Natriumalkoholat ein unter Bildung von Aldehyd und Essigsäure (*A.* *Z.* 1869, 345). — Brom erzeugt mit freiem Natriumalkoholat $\text{NaC}_2\text{H}_5\text{O}$: Bromäthyl, Bromessigäther, HBr und NaBr (BARTH, *B.* 9, 1456). Mit alkoholhaltigem Natriumalkoholat stehen: Bromäthyl, Essigäther, Bromessigäther $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{C}_2\text{H}_4\text{BrO}_2$, Tetrabromäthan $\text{C}_2\text{H}_6\text{Br}_4$ (Siedep.: 150°) (SELL, SALZMANN, *B.* 7, 496). — Jod erzeugt mit gewöhnlichem Natriumalkoholat wesentlich Jodmethylen CH_2J_2 , neben wenig Jodoform (BUTLEROW, *A.* 107, 11).

Natriumäthylat $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ verbindet sich bei 160° mit Kohlenoxyd zu Propionsäure $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2$. Wird CO bei 205° über ein Gemenge von Natriumäthylat und Natriumacetat geleitet, entstehen: Normal-Buttersäure, Diäthylessigsäure $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_4$, eine bei $250\text{--}260^\circ$ siedende flüchtige Säure $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2$ und Mesitylensäure $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2$ — und ferner die Ketone $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}$ und $\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{O}$. — Beim Ueberleiten von CO über ein Gemenge von Natriumalkoholat und isovalerianischem Natrium bei 160° entstehen die flüssigen Säuren $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2$ (Siedep.: 220°), $\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{O}_2$ (Siedep.: $270\text{--}280^\circ$), $\text{C}_{13}\text{H}_{26}\text{O}_2$ (?) (Siedep.: $280\text{--}300^\circ$), $\text{C}_{23}\text{H}_{46}\text{O}_2$ (?) (Siedep.: über 300°). — und die Ketone: $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}$, $\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{O}$, $\text{C}_{23}\text{H}_{46}\text{O}$ (?) (Siedep.: $200\text{--}220^\circ$), $\text{C}_{27}\text{H}_{54}\text{O}$ (?) (Sdp.: $240\text{--}260^\circ$), $\text{C}_{45}\text{H}_{90}\text{O}$ (?) (Sdp.: über 360°) (GEUTHER, *A.* 202, 305 u. 306).

$\text{K} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{O}$. Alkoholische Kalilösung färbt sich bald braun, infolge der Bildung von Aldehydharz. Alkoholisches Kali wirkt reducirend auf Nitrokörper, nach MAUMENÉ (*J.* 1878, 187), infolge eines Gehaltes an dihydrodedsaurem Kalium $\text{K} \cdot \text{C}_4\text{H}_7\text{O}_4$ (?). Dieses Salz soll bei längerem Aufbewahren von alkoholischem Kali in dunklen, krystallinisch-körnigen Massen ausscheiden und durch Umkrystallisiren aus Wasser, unter Zusatz von Thierkohle, erhalten lassen.

$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ (SIMON). — $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ (CHODNEW, *A.* 71, 256). — $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ (CHODNEW). — $\text{Ba}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2$. Fällt beim Kochen einer Lösung von Baryt BaO in absolutem Alkohol nieder. Der Niederschlag löst sich beim Erkalten (BERTHELOT, *Z.* 1868, 351).

$\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2$. Bildet sich bei der Oxydation von Zinkäthyl an der Luft.

$\text{AlJ}_3 \cdot \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3$. *Bildung:* Beim Behandeln von Aluminium mit Aether und Jod (STONE, TRIBE, *J.* 1876, 329). — Zerfällt beim Erhitzen mit Alkohol in Jodäthyl und Thallium. Destillirt man die Verbindung im Vacuum, so hinterbleibt eine gelblichweiße Masse $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3$. Dieselbe schmilzt bei 115° , löst sich leicht in Alkohol, wird aber durch Wasser zersetzt in $\text{Ti}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3$. *Bildung:* Aus Thallium und absolutem Alkohol in Gegenwart von Sauerstoff (*A. ch.* [4] 3, 373). — Flüssig, Spec. Gew. = 3,685. Wird durch Wasser zerlegt. Irgend eine Verbindung mit Holzgeist auf 150° die entsprechende Methylverbindung $\text{Ti}(\text{CH}_3\text{O})_3$.

$\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$. Krystalle (ROBIQUET, *J.* 1854, 560). Unzersetzt flüchtig. Liefert beim Erhitzen mit Alkohol Chloräthyl und Aether $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ (GIRARD, CHAPOTRAUT, *Z.* 1867, 45). $\text{TiCl}_4 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{O}$. Krystalle. Schmelzp.: $105\text{--}110^\circ$. Wird durch Wasser leicht zersetzt (DEMAR, *B.* 8, 75).

$\text{AsCl}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{O}$. Flüssig. Raucht an der Luft. Siedet nicht unzersetzt bei 148° . Wird durch Feuchtigkeit rasch zerlegt (LUYNES, *A.* 116, 368). — $\text{SbCl}_5 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{O}$. Nadeln. Schmelzp.: 66° (WILLIAMS, *J.* 1876, 331).

$\text{PtCl}_4 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ (SCHÜTZENBERGER, *J.* 1870, 388).

Nachweis des Alkohols. 1. Man erwärmt die zu prüfende Flüssigkeit, fügt Körnchen Jod hinzu und dann Kalilauge bis zur Entfärbung. Beim Erkalten scheidet sich Jodoform als gelbes Krystallpulver ab, das unter dem Mikroskop in charakteristischen sechseckigen Tafeln erscheint. Holzgeist und Aether $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ zeigen diese Reaktion, wohl aber Aceton, Aldehyd, Milchsäure u. a. Zum Nachweis von Weingeist im absoluten Alkohol $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ wird Letzterer mit dem 5—10 fachen Volumen lauwarmen Wasser geschüttelt.

1 das abgegoessene Wasser wie oben geprüft (LIEBEN, A. 150, 94). Oder: die zu fende Flüssigkeit wird auf 40—50° erwärmt, 5—6 Tropfen 10 procentiger Kalilösung zugefügt und dann Jod in Jodkalium gelöst, bis zur Bräunung, welche durch wenig Lösung entfernt wird (HAGER, Fr. 9, 492).

2. Man versetzt die Flüssigkeit mit Chlorbenzoyl und zerstört den Ueberschuss davon mit schwacher Kalilauge. Es tritt der eigenthümliche Geruch des Benzoësäure-Aethyl-esters hervor (BERTHELOT, Z. 1871, 471).

Zum Nachweis von Weingeist im Holzgeist erhitzt man Letzteren mit 4 Thln. conc. Schwefelsäure. Es entweicht Aethylen, das man in Brom auffängt. Holzgeist liefert unter diesen Umständen Methyloxyd (CH_3O), das in Wasser und kalter conc. H_2SO_4 unlöslich ist (BERTHELOT, B. 2, 105; 8, 696). —

Oder: man oxydirt die über etwas Schwefelsäure abdestillirte Flüssigkeit mit Schwefel- und Kaliumpermanganat, entfärbt mit Natriumhyposulfit und fügt Fuchsinlösung zu. Bei Gegenwart von Alkohol ist Aldehyd entstanden, welcher die Fuchsinlösung blau färbt (RICHE, BARDY, Bl. 26, 93).

Quantitative Alkoholbestimmung. Hat man es mit einem Gemenge von Alkohol und Wasser zu thun, so genügen die Angaben des Alkoholometers nach ALLES, welches den Alkoholgehalt in Volumenprocenten angiebt.

Specificisches Gewicht des wässrigen Alkohols.

| Alkohol | Sp. Gw. bei 20° gegen Wasser von 4° | Gew.-Proc. an abs. Alk. | Sdep. | Vol.-Proc. an abs. Alk. | Sp. Gw. bei 15° | Vol.-Proc. an abs. Alk. | Sp. Gw. bei 15° |
|-------------------------|---|----------------------------|-------|-------------------------------|--------------------|----------------------------|--------------------|
| 100 | 0,78945 | 10 | 90,98 | 1 | 0,9985 | 35 | 0,9594 |
| 90 | 0,81801 | 20 | 86,50 | 2 | 0,9970 | 40 | 0,9523 |
| 80 | 0,84366 | 30 | 84,01 | 3 | 0,9956 | 45 | 0,9440 |
| 70 | 0,86781 | 40 | 82,52 | 5 | 0,9929 | 50 | 0,9348 |
| 60 | 0,89129 | 45 | 81,99 | 10 | 0,9867 | 60 | 0,9141 |
| 50 | 0,91400 | 50 | 81,33 | 15 | 0,9812 | 70 | 0,8907 |
| 40 | 0,93511 | 60 | 80,47 | 20 | 0,9763 | 80 | 0,8645 |
| 30 | 0,95403 | 70 | 79,61 | 25 | 0,9711 | 90 | 0,8346 |
| 20 | 0,96877 | 80 | 78,84 | 30 | 0,9657 | 100 | 0,7947 |
| 10 | 0,98195 | 90 | 78,01 | (DUCLAUX, A. ch. [5] 13, 88). | | | |
| DUCLAUX, Z. 1865, | | 100 | 77,89 | | | | |
| in P. 138, 103 u. 230). | | (DUPRÉ, PAGE, | | | | | |
| | | J. 1869, 96). | | | | | |

Bei Gegenwart gelöster Stoffe wird ein bestimmtes Volumen der alkoholhaltigen Flüssigkeit zur Hälfte abdestillirt, das Destillat auf das ursprüngliche Volumen gebracht, mit dem Alkoholometer geprüft. — Bei Alkoholbestimmungen im Wein ist demselben — zur Bindung der Essigsäure — vorher Kalk oder Natron zuzusetzen. Enthält das Destillat Ammoniak, so muss es, nach Zusatz von verd. H_2SO_4 , nochmals destillirt werden (ATKIN, A. ch. [5] 9, 496).

Oder: man bestimmt den Siedepunkt des alkoholischen Gemisches; — man ermittelt den Ausdehnungscoefficient im Dilatometer; — GEISSLER's Vaporimeter giebt den Alkoholgehalt durch die Tension der Dämpfe der siedenden Flüssigkeit an; — einen Alkohol von höchstens 20%, Alkohol erkennt man durch die Erhebung im Capillarrohr (Liquometer, VALSON, J. 1867, 14); — man zählt die Tropfen beim Ausfließen von der Flüssigkeit aus feiner Oeffnung (DUCLAUX, J. 1870, 32 u. B. 7, 596).

Alkoholgehalt verschiedener Getränke (GLÄSNER, J. 1872, 1043):

| | | | |
|---------------------|------------|-------------------|-------------|
| Rheinwein | 8,4 — 10,0 | Tokayer | 16,84 |
| „ geringere Sorte | 7,8 — 8,4 | Xeres | 20,96 |
| Bordeaux | 10,5 | | |
| Malaga | 12,5 | | |
| Bier | 2,9 | Porter | 4,2 |
| Bockbier | 4,0 | Ale | 8,9 |
| Portwein | 15,0 | Rum, Cognac | 53,4 — 53,7 |
| Genever | 51,6 | Whisky | 54,3 |

Geistige Getränke. Rum wird in West- und Ostindien durch Gährung von Zucker-Melasse bereitet; Arrac aus Reis (auf Java), Cognac (Franzbranntwein) durch Destillation von Wein in Cognac (Frankreich). — Durch Destillation gegohrener Maisernte erhält man: 1) Kirachwasser (badischer Schwarzwald, Schweiz), dessen Geschmack von freier Blausäure herrührt, da man den Kirschensaft mit zerschlagenen, amygdaligen Kirschkernen gähren lässt; 2) Slibowitz aus Zwetschen. — Genever (Gin). In Brantwein werden, bei der Rectification, Wachholderbeeren zugesetzt. — Beim Ab-

sinth (Schweiz) giebt man dem Branntwein Wermuth, Anis und Fenchel zu und fñrt das Destillat durch Wermuth, Melisse und Ysop. — Whisky ist Kornbranntwein, dessen Geruch von dem Rauche des beim Malzdarren verwendeten Torfes herrñhrt. — Kumi wird durch Gñhrung von Stutenmilch bereitet. — Wein entsteht durch Gñhrung des Traubenmostes und enthñlt, außer den gewñhnlichen Produkten der Alkoholgñhrung, Weinsäure, Aetherarten, Mineralsalze u. s. w. Der Farbstoff der rothen Weintrauben ist in Wasser unlöslich, daher ist auch der Most dieser Beeren fast farblos. Indem man die zerquetschten Beeren mit den Schalen gñhren lñsst, entsteht Alkohol, welcher den blauschwarzen Farbstoff der Schalen lñst. Die freie Weinsäure des Traubensaftes wandelt dann diese Farbe in eine rñthliche um. Zu gleicher Zeit wird aus den Schalen Gerbstoff ausgezogen, der in weissen Weinen meist fehlt. Sñdliche Weine haben mehr Zucker und Alkohol, nñrdliche mehr Säure und Bouquet. Das Letztere wird durch die Gegenwart sehr geringer Mengen verschiedener Aetherarten bedingt, welche meist langsam entstehen, durch zu langes „Lagern“ aber oft wieder verschwinden. Beim Gñhren des Mostes scheiden sich an den Wñnden der Fñsser Weinstein ab, und auf dem Boden Weinhefe. Aus Letzterer gewinnt man, durch Destillation, Branntwein und Oenanthäther (Wein- oder Drusenöl), der einen specifischen Weingeruch besitzt und zur kñnstlichen Weinbereitung benutzt wird. Aus der Weinhefe kann dann noch Weinstein und eine feine Kohle gewonnen werden (Rebschwarz). Die Trester verarbeitet man auf Wein oder Branntwein, Weinstein, Pottasche und Rebschwarz.

Alkohole C_3H_7O .

Je nachdem man in der rationellen Formel des Weingeistes $CH_3.CH_2.OH$ ein Wasserstoffatom am ersten oder zweiten Kohlenstoffatom durch Methyl ersetzt, erhñlt man normalen oder secundären Propylalkohol.

1. **Normaler (primärer) Propylalkohol** (Aethylcarbinol) $CH_3.CH_2.CH_2.OH$

Vorkommen. Im Weintreberfuselöl (CHANCEL., *J.* 1853, 503 und *A.* 151, 288) im Vorlauf des Rohspiritusfuselöls (KRÄMER, PINNER *B.* 3, 75; FITTIG *Z.* 1868, 4; PIERRE, PUCHOT, *A.* 163, 265).

Bildung. Durch Erhitzen von Allylalkohol mit Kali (TOLLENS, *Z.* 1870, 45; 1871, 249). — Aus Propionsäure-Aldehyd oder Anhydrid mit Natriumamalgam (LIEBIG, MANN, *A.* 148, 251; 160, 231; 161, 18). — Entsteht, in kleiner Menge, bei der Gñhrung von Glycerin durch Spaltpilze (FRTZ, *B.* 13, 1311).

Stark alkoholisch riechende Flüssigkeit; brennt mit leuchtender Flamme. Mit Wasser in allen Verhñltnissen mischbar, wird durch Chlorcalcium aus der wässrigen Lñsung wieder abgeschieden. Siedep.: $97,4^\circ$ (cor.); spec. Gew. = 0,8205 bei 0° , 0,8066 bei 15° . Giebt oxydirt: Propion-Aldehyd und -Säure. — Zerfällt bei der Destillation über Zinkstaub in C_2H_6 und Wasser (resp. Wasserstoff) (JAHN, *B.* 13, 988). —

$Na.C_3H_7O.2C_3H_7O$ (FRÖLICH, *A.* 202, 295). —

Substitutionsprodukte: Dichlorpropylalkohol u. s. w. siehe Allylalkohol. Derivate: SCHMIDT, *Z.* 1870, 576; LINNEMANN, *A.* 161, 18).

2. **Secundärer Propylalkohol** $(CH_3)_2.CH.OH$ (Dimethylcarbinol, Iso- oder Pseudopropylalkohol) (FRIEDEL, *A.* 124, 324).

Bildung. Aus wässrigem Aceton und Natriumamalgam: $(CH_3)_2.CO + H_2$
 $(CH_3)_2.CH.OH$; — aus Propylenoxyd, Wasser und Natriumamalgam: $\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH \\ | \\ CH_2 \end{matrix} > O + H_2$

$(CH_3)_2.CH.OH$. — Propylen C_3H_6 verbindet sich mit Schwefelsäure zu Isopropylschwefelsäure und Letztere zerfällt beim Destilliren mit Wasser in Schwefelsäure und secundären Propylalkohol (BERTHELOT, *J.* 1855, 611). — Bei folgenden zwei Reaktionen entsteht, wie man erwarten kann, secundärer Propylalkohol anstatt des primären. 1. Aus Zinkmethyl und Glycerin $CH_2J.CH_2.OH$ (BUTLEROW, OSSOKIN, *A.* 145, 257); — 2. aus Propylenjodhydrin und salpetriger Säure, neben Normalpropylalkohol $CH_3.CH_2.CH_2.NH_2 + HNO_2$, $(CH_3)_2.CH.OH + N_2 + H_2O$ (LINNEMANN, *A.* 161, 43). In diesem Falle wird Propylen frei und verbindet sich, in statu nascendi, zum Theil mit Wasser zu secundärem Propylalkohol (MEYER, *B.* 9, 535; vgl. LINNEMANN *B.* 10, 1111). — Bei längerem Erhitzen von 1 Theil C_3H_7J und 20 Theilen H_2O auf 100° (NIEDERIST, *A.* 186, 391).

Darstellung. Man kocht 1 Theil Isopropyljodür mit 10 Theilen Wasser und überschüssigem Bleioxydhydrat am Rückflusskühler (FLAVITZKY, *A.* 175, 380); — 1 Vol. Aceton mit 5 Vol. Wasser gemischt und Natriumamalgam allmählich zugesetzt (LINNEMANN, *A.* 136, 4).

Flüssig, siedet bei $82,85^\circ$ (cor.); spec. Gew. = 0,7876 bei 16° ; 0,7887 bei 20° (gemessen bei 4°) (BRÜHL, *A.* 203, 12). — Bildet mit Chlorcalcium eine krystallisirte Verbindung. Mischt man den Alkohol mit conc. Chlorcalciumlösung und erwärmt auf 40°

stehen zwei Schichten, die beim Erkalten verschwinden. Giebt beim Oxydiren Aceton. Brom entsteht Acet secundäres Propylbromid u. s. w. — Charakteristisch für den Propylalkohol ist, daß sein Benzoësäureester $C_7H_5O_2.C_3H_7$ bei der Destillation sich in Benzoësäure und Propylen spaltet (LINNEMANN).

| Volumproc. an Propyl- alkohol. | Spec. Gew. der wäss. Lös. bei 15°. | Volumproc. an Propyl- alkohol. | Spec. Gew. der wäss. Lös. bei 15°. |
|--------------------------------------|--|--------------------------------------|--|
| 5 | 0,9934 | 40 | 0,9477 |
| 10 | 0,9868 | 60 | 0,9064 |
| 18,2 | 0,9787 | 80 | 0,8584 |
| 30 | 0,9605 | 100 | 0,7970 |

LATX, A. ch., [5] 13, 90).

Alkohole $C_4H_{10}O$. Durch Einführen von Methyl an die Stelle von Wasserstoff in Propylalkohole resultiren vier Butylalkohole.

Primäre. 1. Normaler Butylalkohol (Propylcarbinol) $CH_3(CH_2)_3CH_2.OH$ (FRTZ, Z. 1870, 108; LIEBEN, ROSSI, A. 151, 121; 158, 137; 165, 109; LINNEMANN, A. 178). — *Bildung.* Aus Chlorbutyryl, Buttersäure und Natriumamalgam. — Bei Fährung von Glycerin durch einen Schizomyceten, in Anwesenheit von Calciumcarbinat. Daneben entstehen normale Buttersäure und wenig Weingeist (FRTZ, B. 9, 1348). *Darstellung.* 1. Aus Buttersäurealdehyd und Natrium (DIKONOW, B. 9, 1312). — 2. Aus Glycerin, nach FITZ.

Flüchtig, siedet bei $116,88^\circ$ (cor.); spec. Gew. = 0,8239 bei 0° und 0,8135 bei 23° (LINNEMANN); 0,8099 bei 20° (gegen Wasser von 4°) (BRUEHL, A. 203, 16). Löslich in kaltem Wasser, daraus durch Chlorcalcium abscheidbar. Geht durch Oxydation in Essigsäure über.

2. Isobutylalkohol (Isopropylcarbinol) $(CH_3)_2CH.CH_2.OH$. — *Vorkommen.* In Angelikasäure (und Isobuttersäure) gebunden im römischen Kamillenöl (KÖBIG, A. 195, 100) und in Runkelrübenfuselöl (WÜRTZ, A. ch., [3] 42, 129). — *Bildung.* Isobutylen $(CH_3)_2CH.CH_2$ verbindet sich mit unterchloriger Säure zu gechlortem Isobutylalkohol $(CH_3)_2CH.CH_2.OCl$, und Letzterer giebt mit Natriumamalgam und Wasser Isobutylalkohol (BUTLEROW, A. 144, 24).

Flüchtig, siedet bei $108,4^\circ$; spec. Gew. = 0,8168 bei 0° , und = 0,8003 bei 18° (LINNEMANN, A. 160, 238).

Volumproc. an Isobutylalkohol: 2,5 5 6 10
spec. Gew. der wässrigen Lösung bei 15° : 0,9950 0,9930 0,9915 0,9875

LATX, A. ch., [5] 13, 91).

Bei der Oxydation mit Chromsäure entstehen Isobuttersäure, Essigsäure, Kohlensäure, u. s. w. (KRÄMER, B. 7, 252; SCHMIDT, B. 7, 1361). Löst sich in 10,5 Theilen Wasser bei 18° . — Zerfällt bei der Destillation über Zinkstaub in Isobutylen und Wasserstoff (JAHN, B. 13, 989).

Derivate: CHAPMAN, SMITH, Z. 1869, 434; REIMER, B. 2, 756; PIERRE, PUCHOT, B. 274. — $Al(C_4H_9O)_3$: (GLADSTONE, TRIBE, B. 11, 1835).

Secundärer Butylalkohol (Butylenhydrat, Methyläthylcarbinol). — *Bildung.* Neben Normalbutylalkohol bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Normalbutylamin (MEYER, B. 10, 130). — Das Jodür entsteht bei der Destillation von Erythrit mit Jodwasserstoffsäure (LUNES, A. 125, 252) und bei der Einwirkung von Jodwasserstoff auf Methylchloräther. $CH_3Cl.CH(C_2H_5).OC_2H_5 + 4 HJ = CH_3.CH(C_2H_5).J + C_2H_5.J + 3 H_2 + HCl$ (LIEBEN, A. 141, 236; 150, 87). — Pseudobutylen $CH_3CH:CH.CH_3$ verbindet sich mit unterchloriger Säure $CH_3CHCl.CH(OH).CH_3$ und Letzteres mit Natriumamalgam zu secundärem Butylalkohol (LIEBEN, A. 151, 121). — Beim Behandeln eines Gemisches von Amylensäureäthylester, Jodmethyl und Jodäthyl mit Zink und Zerlegen des Produktes mit Wasser (SAYTZEW, A. 175, 374). — Glykolydhydrin und Zinkäthyl bilden secundären Butylalkohol (BUTLEROW, OSSOKIN). — Aethylidenoxychlorid $(CH_3CHCl)_2O$ verbindet sich mit Zinkäthyl zu secundärem Butyläther $(C_4H_9)_2O$. Letzterer liefert beim Erhitzen mit HJ auf 130° secundäres Butyljodür (KESSEL, A. 175, 44). — Zinkäthyl und Aldehyd verbinden sich zu krystallisirtem $CH_3CHOC_2H_5.ZnC_2H_5$, das mit Wasser in secundären Butylalkohol, ZnO und C_2H_4 zerfällt (WAGNER, Z. 8, 37; A. 181, 261). — *Darstellung.* **Wasser.** — Oder: man behandelt secundäres Butyljodür mit Silberacetat und zerlegt den Niederschlag mit Kali.

Flüchtig, siedet bei 99° (bei 738,8 mm); spec. Gew. = 0,827 bei 0° (LIEBEN, A. 150, 114).

MEYER, Handbuch.

— Oxydationsmittel liefern das Keton C_4H_8O (siedet bei 80°) und Essigsäure. — 1240 bis 250° erhitzt spaltet sich der secundäre Butylalkohol in C_4H_8 und H_2O .

Normaler Butylalkohol kann in secundären übergeführt werden. Das Jodür ersteren giebt mit Kali Normalbutylen $CH_3.CH_2.CH:CH_2$, welches sich mit HJ zu secundärem Butyljodür verbindet (SAYTZEW, Z. 1870, 327).

Tertiärer Butylalkohol (Trimethylcarbinol) $(CH_3)_3C(OH)$ (BUTLEROW, J. 18496; A. 144, 1). — *Bildung*. Ein Mol. Chloracetyl und zwei Mol. Zinkmethyl scheiden nach mehrstündigem Stehen bei 0° Krystalle einer Verbindung aus, die auch durch Zinkmethyl und Chlorkohlenoxyd entsteht. Wasser zersetzt die Krystalle unter Bildung von Trimethylcarbinol. — I. $CH_3.COCl + 2 Zn(CH_3)_2 = (CH_3)_3C.(ZnOCH_3).Cl + Zn(CH_3)_2 = (CH_3)_3C.ZnOCH_3 + ZnCH_3Cl$. — II. $(CH_3)_3C.ZnOCH_3 + ZnCH_3Cl + 2 H_2O = (CH_3)_3C.OH + 2 CH_4 + 2 ZnO + HCl$ (SAYTZEW, WAGNER, A. 175, 361). — Isobutyljodür giebt bei Behandeln mit Essigsäure und Silberoxyd Trimethylcarbinol (LINNEMANN; BUTLEROW, A. 168, 143); ebenso Isobutylamin beim Behandeln mit salpetriger Säure und Isobutyrcyanat beim Zerlegen mit Kali (LINNEMANN, A. 162, 12). — Isobutyljodür liefert mit Kali Isobutylen, das sich mit HJ zu tertiärem Butyljodür verbindet. Also kann Isobutylalkohol in Trimethylcarbinol übergeführt werden (MARKOWNIKOW, Z. 1870, 2). Umgekehrt entsteht aus Trimethylcarbinol Isobutylen, das sich mit unterchloriger Säure zu gechlortem Isobutylalkohol verbindet (S. 97). — Bei zweitägigem Stehen von 20 g tertiärem Butyljodür $(CH_3)_3CJ$ mit 50 g Wasser in der Kälte wird viel Trimethylcarbinol gebildet (DOBBIN, Soc. 37, 238).

Darstellung. Man schließt flüssiges Isobutylen mit dem doppelten Volumen eines Gemenges gleicher Theile Wasser und Schwefelsäure in Röhren ein und destillirt nach vollkommener Lösung (BUTLEROW, A. 180, 246; Z. 8, 30). — Man lässt Isobutylen durch Schwefelsäure (3 Theile H_2SO_4 , 1 Theil H_2O) unter Kühlung absorbiren und destillirt mit Wasser (BUTLEROW, Z. 1870, 237). — Isobutylalkohol mit überschüssiger Salzsäure erhitzt giebt ein Gemenge von secundärem und tertiärem Chlorid. Die Chloride werden mit dem doppelten Volumen Wasser auf 100° erhitzt. Nur das tertiäre Butylchlorid setzt sich in HCl und Trimethylcarbinol um (FREUND, J. pr. [2] 12, 25).

Rhombische Tafeln oder Prismen, zerfließlich, schmilzt bei 25° . Siedep.: $82,94^\circ$ (corr. spec. Gew. = 0,7792 bei 37° (LINNEMANN, A. 162, 26); = 0,7788 bei 30° (BUTLEROW, A. 162, 229); 0,7864 bei 20° und 0,7802 bei 26° (gegen Wasser von 4°) (BRUEHL, A. 203, 1). Bildet mit Wasser ein Hydrat $2 C_4H_{10}O.H_2O$, das flüssig ist, bei 80° siedet und spec. Gew. = 0,8276 (bei 0°) zeigt (BUTLEROW, A. 162, 229). Trimethylcarbinol liefert beim Oxydiren mit Chromsäure Aceton, Kohlensäure, Essigsäure und wenig Isobuttersäure (BUTLEROW, Z. 1871, 485).

5. Alkohole $C_5H_{12}O$. Acht Formen möglich.

Primäre. 1. Normaler Amylalkohol $CH_3.(CH_2)_4.CH_2.OH$. — *Vorkommen*. Vielleicht im Fuselöle (WYSCHNEGRADSKY, A. 190, 350). — *Bildung*. Aus normaler Valeraldehyd und Natriumamalgam (LIEBEN, ROSSI, A. 159, 70); — aus normaler Amylchlorid, welches bei der Einwirkung von Chlor auf (Petroleum-)Pentan entsteht (SCHORLEMMER, A. 161, 268).

Flüssig; Siedep.: 137° (bei 740 mm); spec. Gew. = 0,8296 bei 0° ; 0,8168 bei 20° ; 0,8065 bei 40° (L. R.). In Wasser unlöslich.

2. Isoamylalkohol (Fuselöl, Gährungsamylalkohol) $(CH_3)_2.CH.CH_2.CH_2.OH$. — *Vorkommen*. Hauptmasse des „Nachlaufs“ bei der Spiritusbrennerei, besonders aus Kartoffeln. An Angelikasäure und Tiglinsäure gebunden im römischen Kamillenöl (KOPP, A. 195, 99).

Flüssig; riecht eigenthümlich, hustenreizend. Siedep. = $131,6^\circ$; spec. Gew. = 0,8113 bei 0° ; = 0,8113 bei $18,7^\circ$ (KOPP, A. 94, 289); Siedep.: $128,9$ — $129,8^\circ$ bei 740,9 mm; spec. Gew. = 0,8104 bei 20° (gegen Wasser von 4°) (BRUEHL, A. 203, 23). Erstarrt bei -10° macht auf Papier Fettflecke. Löst sich bei $16,5^\circ$ in 39 Thln. Wasser (WITTSTEIN, J. 18408); bei $13,5^\circ$ in 50 Thln. H_2O , diese Lösung trübt sich bei 50° milchig (BALBIAN, B. 9, 1437). Wirkt verdünnt berauschend, in concentrirtem Zustande giftig. Vom Weingeist bis zum Fuselöl steigt die toxische Wirkung mit dem Molekulargewicht (DUJARDIN-AUDIGÉ, B. 8, 1345). Die stumpfe Betäubung des Schnapsrausches rührt vom Fuselöl her. Verdunstet man einen fuselhaltigen Branntwein auf der Hand, so kann der Geruch des Fuselöles leicht wahrgenommen werden.

Die Dämpfe des Isoamylalkohols durch eine glühende Röhre geleitet, liefern Acetyl, Aethylen, Propylen, Butylen u. s. w. — Fuselöl bildet mit salpetersaurem Quecksilber kein dem Knallquecksilber ähnliche Verbindung, sondern Krystalle eines Doppelsalzes von Quecksilberoxalat und -nitrat: $2 Hg_2C_2O_4.Hg(NO_3)_2$ (GILM, J. 1858, 402). — Chlor

eleitet giebt Chloramyl und ölige Körper: C_5H_9ClO , $C_5H_9Cl_2O$ (zersetzt sich mit dem Kali in Chlorkalium und Valeriansäure) und $C_5H_9Cl_3$, (das über Kalk de-
 HCl und $C_5H_9Cl_3$ zerfällt) (BARTH, A. 119, 216). — Zinkchlorid und Fuselöl
 nnylen, Pentan und deren Homologe.

$H_{11}O \cdot 2C_5H_{11}O$ (FRÖLICH, A. 202, 295). Kohlenoxyd; bei 165° über Natriumiso-
 $C_5H_{11}O$ geleitet, erzeugt Isovaleriansäure $C_5H_{10}O_2$ und eine Säure $C_{10}H_{18}O_2$.
 Natriumisoamylat Aetznatron beigemengt, so entstehen die Säure $C_{10}H_{18}O_2$, sowie
 e $C_5H_{10}O$ (?), und $C_{14}H_{28}O$ (?) (Siedep.: $280-285^\circ$). Wirkt endlich das Kohlen-
 160° auf ein Gemenge von $C_5H_{11}ONa$ und Natriumisovalerat, so resultiren die
 $C_5H_{10}O_2$ und $C_{14}H_{28}O_2$ (GEUTHER, FRÖLICH, A. 202, 294).

$2C_5H_{11}O$. Zerfließliche Krystalltafeln; werden durch Wasser zersetzt; geben auf
 ist Amylen und Amylenchlorid: $2(SnCl_4 \cdot 2C_5H_{11}O) = 3C_5H_{10} + C_5H_{10}Cl_2 + SnCl_4$
 $+ 4H_2O$ (BAUER, KLEIN, A. 147, 249). — $C_5H_{11}OTl$ entsteht beim Erhitzen
 liumäthylat mit Fuselöl. Oel, spec. Gew. = 2,5. — $SbCl_5 \cdot C_5H_{11}O$ krystallisirt.

ctiver Amylalkohol $(CH_3)_2CH(C_2H_5)CH_2OH$ (?) (L. PASTEUR, A. 96, 255; —
 B. 6, 560; — LEY, B. 6, 1362; — BAKHOVEN, J. pr. [2] 8, 272; — LE BEL,
 9, 358, 732; Bl. 25, 545; — CHAPMAN, Z. 1870, 406; — PEDLER, A. 147, 243.

licher Amylalkohol dreht meistens die Polarisationssebene des Lichtes nach links.
 handeln mit Schwefelsäure lässt er sich in einen activen und inactiven
 nnen. Das Barytsalz der activen Amylschwefelsäure ist in Wasser $2\frac{1}{2}$ mal
 als jenes der inactiven Säure. Activer Alkohol verbindet sich in der Wärme
 erer mit Salzsäure, als inactiver. Ein auf die letzte Art erhaltener Alkohol
 — $-4,38^\circ$ (LE BEL). Durch Erhitzen mit Aetznatron wird das Drehungs-

zerstört. Das Natriumamylat, aus activem Alkohol dargestellt, dreht bereits
 Eine verdünnte wässrige Lösung von linksdrehendem Fuselöl längere Zeit mit
 ummel und wenig Schwefelsäure in Berührung gebracht, hält rechtsdrehenden
 der ein linksdrehendes Jodamyl liefert (LE BEL, Bl. 31, 104).

sp.: 128° (PEDLER).

der obigen Formel, welche sich einstweilen nur auf die Hypothese stützt, dass
 tive Körper ein asymmetrisches Kohlenstoffatom haben, sollte der active Al-
 der Oxydation eine von der gewöhnlichen Valeriansäure $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$
 ene Säure liefern. PEDLER erhielt in der That eine rechtsdrehende, schon bei
 ende Valeriansäure (die gewöhnliche Valeriansäure siedet bei 175°) und Kohlen-
 während inactiver Alkohol bei der Oxydation keine Kohlensäure entwickelt. Nach
 r, SMITH (J. 1869, 367) giebt activer Alkohol überhaupt keine Valeriansäure. —
 nschaften des aus Fuselöl bereiteten Amylens machen es sehr wahrscheinlich,
 Fuselöl Isoamylalkohol, Methyläthylcarbinol und normalen Amylalkohol enthält
 EGRADSKY).

$C_5H_{11}O$. Unbekannt.

indäre Alkohole. 1. Methylpropylcarbinol $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$.
 ing. Aus Methylpropylketon und Natriumamalgam (BELOHOUBEK, B. 9, 924;
 J. 1869, 513). — Chlor in normales Pentan geleitet, giebt secundäres Chlorid,
 märem (SCHORLEMMER, A. 161, 263). — Amylen (aus Diäthylcarbinol) $C_5H_{11}CH$:
 (WÜRTZ, A. 148, 132), und ebenso Aethylallyl $C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot CH:CH_2$ verbinden
 HJ zu secundärem Jodid (SAYTZEW, WAGNER, Z. 7, 314; A. 179, 313; WYSCH-
 KY, A. 190, 347).

sp.: $118,5^\circ$ bei 753,2 mm (S., W.); spec. Gew. = 0,8239 bei 0° (BELOHOUBEK).
 Oxydation entsteht Methylpropylketon. Giebt mit Kali und Jod Jodoform. Löst
 Vol. Wasser.

ethylisopropylcarbinol (secundärer Isoamylalkohol) $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$.
 Bildung. Aus Methylisopropylketon und Natriumamalgam (MÜNCH, A. 180, 339);
 acetyl bromür $CH_3Br \cdot COBr$ und Zinkmethyl (WINOGRADOW, Z. 9, 255; A. 191,
 Die Amylene, welche bei der Destillation des Erdpeches von PECHELBRONN er-
 rden, verbinden sich mit Salzsäure zu den Chloriden von Methylpropyl- und
 propylcarbinol (LE BEL, B. 5, 216).

sp. bei $112,5^\circ$ (WYSCHNEGRADSKY, Z. 9, 158; A. 190, 338); spec. Gew. = 0,833
 0,819 bei 19° (W.). Wird durch concentrirte H_2SO_4 oder schwache Jodwasser-
 in Trimethyläthylen und Wasser gespalten und liefert daher mit PCl_5 oder HJ
 den tertiären Amylalkohols. Seine Aether entstehen aus Isopropyläthylen
 edep.: $21,2^\circ$) und HJ oder HBr u. s. w. (WYSCHNEGRADSKY). Chromsäure oxy-
 ohlensäure, Essigsäure, Aceton und Methylisopropylketon (W.).

äthylcarbinol $(C_2H_5)_2CH \cdot OH$ (SAYTZEW, WAGNER, A. 175, 351; Z. 6, 290).

— *Bildung*. Man behandelt Ameisensäureäthylester mit Jodäthyl und Zink und setzt das Produkt mit Wasser. $\text{CHO}_2\text{C}_2\text{H}_5 + 2\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 = \text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{ZnOC}_2\text{H}_5)\text{OC}_2\text{H}_5 + \text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 = \text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{ZnOC}_2\text{H}_5 + \text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ und $\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{ZnOC}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{OH} + \text{ZnO} + \text{C}_2\text{H}_6$.

Flüssig, Siedep.: $116,5^\circ$ bei 753,2 mm; spec. Gew. = 0,8315 bei 0° . Bei der Oxydation entsteht Diäthylketon.

Tertiärer Amylalkohol (Dimethyläthylcarbinol, Amylenhydrat) $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{OH}$ (WÜRTZ, A. 125, 114; 127, 236; 129, 365; BERTHELOT, A. 127, 69 u. 23; FLAVITZKY, A. 179, 348). — *Bildung*. Aus Zinkmethyl und Chlorpropionyl $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCl}$ (POPOW, A. 145, 292; JERMOLAJEW, Z. 1871, 275; WYSCHNEGRADSKY, Ж. 9, 153 A. 190, 336). — Aus Fuselölamylen und HJ (WÜRTZ); — aus Fuselölamylen und concentrirter Schwefelsäure (OSIPOW, B. 8, 1240). — *Darstellung*. 300 ccm Amylen und 600 ccm Schwefelsäure (1 Vol. H_2O und 1 Vol. H_2SO_4) werden bei 0° oder darunter geschüttelt (WYSCHNEGRADSKY).

Flüssig, schmilzt bei -12° (WYSCHNEGRADSKY); siedet bei $102,5^\circ$; spec. Gew. = 0,8312 bei 0° ; 0,812 bei 12° . Bei der Oxydation entsteht Essigsäure und Aceton (W.). — Beim Aether entstehen auch bei der Einwirkung von HJ.PCl_5 u. s. w. auf Methylisopropylcarbinol.

6. Alkohole $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}$. Siebzehn Formen möglich; acht primäre, sechs secundäre, drei tertiäre. Bis jetzt bekannt sind folgende:

Primäre. 1. Normaler Hexylalkohol $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2\text{OH}$. — *Vorkommen*. An Essigsäure und Buttersäure gebunden, neben Octylverbindungen, im Oel des Samens von *Heracleum giganteum* (FRANCHIMONT, ZINCKE, A. 163, 193). Im Oele der Früchte von *Heracleum spondylium* ist wenig Hexylacetat enthalten (MÖSLINGER, A. 185, 41). Im Weintreberfuselöl (FAGET, A. 88, 325). — *Bildung*. Normalhexan aus Petroleum oder Mannit, giebt beim Chloriren viel secundäres und wenig normales Hexylchlorid (SCHORLEMMER, A. 161, 271). — Durch Reduktion der Capronsäure (ROSSI, A. 133, 180; LIEBEN, JANECEK, A. 187, 135).

Siedet bei $157,2^\circ$ (cor.) bei 740,8 mm; spec. Gew. = 0,8333 bei 0° ; = 0,8204 bei 20° (LIEBEN, JANECEK).

2. Pentylcarbinol $(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2\text{OH}$ (?) — *Vorkommen*. An Angeliksäure und Tiglinsäure gebunden in den über 220° siedenden Antheilen des römischen Kamillenöls (KÖBIG, A. 195, 102). — *Bildung*. Aus gechlortem Diisopropyl (SILVA, B. 6, 147).

Siedep.: $152-153^\circ$ (i. D.); spec. Gew. = 0,8295 bei 15° . Wird vom Chromsäuregemisch zu Capronsäure $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$ oxydirt (KÖBIG).

Secundäre. 1. Methylbutylcarbinol (ERLENMEYER, WANKLYN, A. 135, 129 J. 1863, 518; HECHT, A. 165, 146). — *Bildung*. Das Jodür dieses Alkohols entsteht bei der Destillation von Mannit oder Dulcit mit Jodwasserstoff. — Das Chlorür entsteht aus Normalhexan und Chlor, neben primärem Hexylchlorid (SCHORLEMMER). — An Dichloräther $\text{CH}_2\text{Cl}(\text{CHCl})\text{OC}_2\text{H}_5$ und Zinkäthyl (LIEBEN, A. 187, 1); s. den folgenden Alkohol. — Die Hexylene aus Normalhexan verbinden sich mit Salzsäure zu Chloriden aus denen ein bei $125-129^\circ$ und ein bei $132-137^\circ$ siedender Alkohol erhalten werden. Der Letztere ist Methylbutylcarbinol (MORGAN, A. 177, 307).

Siedet bei 136° ; spec. Gew. = 0,8327 bei 0° (E.; W.). Giebt bei der Oxydation Essigsäure und normale Buttersäure. Der aus Petroleumhexan gewonnene Alkohol siedet bei $140-141^\circ$ (SCHORLEMMER, A. 161, 272).

2. Aethylpropylcarbinol $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_3$. — *Bildung*. Aus dem Aethylpropylketon und Natriumamalgam (VÖLKER, B. 8, 1019; OECHSNER, Bl. 25, 7).

Siedep.: 135° (cor.), spec. Gew. = 0,8335 bei 0° , = 0,8188 bei 20° (V.); giebt mit Chromsäure Aethylpropylketon und Propionsäure.

Aus Dichloräther und Zinkäthyl müsste Aethylpropylcarbinol entstehen. Das Produkt verhält sich aber im Siedepunkt (138°) und bei der Oxydation wie Methylbutylcarbinol (s. d.). Bei jener Reaktion entstehen außerdem C_6H_{12} (Siedep.: $66-68^\circ$), $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}$ (Siedep.: 200°), $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}$ (siedet über 300°) (LIEBEN, A. 178, 22).

3. Pinakolinalkohol (Methylpseudobutylcarbinol) $(\text{CH}_3)_3\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ (FRIEDEL, SILVA, J. 1873, 339). — *Bildung*. Aus Pinakolin und Natriumamalgam.

Bei 0° seidenglanzende Nadeln; schmilzt bei $+4^\circ$; riecht camphrig. In Wasser wenig löslich. Spec. Gew. = 0,8347 bei 0° . Bei der Oxydation entsteht Pinakolin und dann Trimethylessigsäure. Mit Brom entsteht $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{Br}_2$ u. s. w.

Tertiäre. 1. Methyl-diäthylcarbinol $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{OH}$. — *Bildung*. Aus Chloracetyl und Zinkäthyl (BUTLEROW, Z. 1865, 615).

Siedet bei 121–122,5° bei 758 mm (von 0°) (JAWEIN, A. 195, 258; ZK. 10, 253). Erstarrt nicht bei –38°. Giebt bei der Oxydation Essigsäure.

2. Dimethylpropylcarbinol ($\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{C}_3\text{H}_7)\text{OH}$. — *Bildung*. Aus Butyrylchlorid und Zinkmethyl (BUTLEROW, Z. 1865, 617).

Siedet bei 122,5–123,5° bei 762 mm (JAWEIN, A. 195, 254; ZK. 10, 250). Bei der Oxydation entstehen Essigsäure und Propionsäure; erstarrt nicht bei –38°.

3. Dimethylisopropylcarbinol ($\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)\text{OH}$. — *Bildung*. Aus Isobutyrylchlorid und Zinkmethyl (PRIANISCHNIKOW, Z. 1871, 275).

Siedet bei 117° bei 744,0 mm (PAWLOW, ZK. 10, 286; A. 196, 123); spec. Gew. = 0,827 bei 0°; = 0,8232 bei 19° (PAWLOW). Riecht camphrig; erstarrt bei –14°. Die Oxydation liefert Aceton und wenig Essigsäure.

7. Alkohole $\text{C}_7\text{H}_{16}\text{O}$.

Primäre. 1. Normaler Heptylalkohol $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}_2\text{OH}$. — *Bildung*. Durch Reduktion von Oenanthol (BOUIS, CARLET, A. 124, 352). — Durch Destillation von ricinölmäßigem Natron mit Natron, neben Octylalkohol (CHAPMAN, Z. 1865, 737; — WILLS, J. 1863, 96; — PETERSEN, A. 118, 69; — RAILTON, J. 1853, 507). Aus normalem (Steinöl-) Heptan durch Chloriren u. s. w. (SCHORLEMMER, A. 127, 315; 161, 278). — FAGET (J. 1862, 412) hat einen Heptylalkohol aus Weintreberfuselöl abgeschieden, der zwar bei 15–160° siedete, bei der Oxydation aber Oenanthsäure gab.

Darstellung. Zu einem kalt gehaltenen Gemisch von 2 Theilen Oenanthol mit 1 Theil Essigzug fügt man eine geringe Menge 5-procentiger Essigsäure und dann nach und nach 2-procentiges Natriumamalgam (= 0,22 Thl. Natrium), sowie hin und wieder etwas Eisessig hinzu. Dann verdünnt man mit Wasser, neutralisirt mit Soda und behandelt das abgeschiedene Oel, genau wie das reine Oenanthol, noch zweimal in gleicher Weise mit Eisessig und Natriumamalgam. Dann wird das abgeschiedene Oel mit Kalilauge gekocht, die Lösung mit verdünnter H_2SO_4 angesäuert und der über K_2CO_3 entwässerte Heptylalkohol unter vermindertem Druck (90–100 mm) destillirt. Zuletzt erfolgt eine Rektifikation bei gewöhnlichem Druck (JOURDAN, A. 200, 102; vgl. SCHORLEMMER, A. 177, 303; CROSS, A. 189, 2).

Siedep.: 175,5° (i. D.) bei 755 mm (SCHORLEMMER, A. 177, 303); spec. Gew. = 0,838 bei 0°; = 0,830 bei 16° (CROSS).

2. Isohexylcarbinol (?) ($\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2\text{OH}$ (?). — *Bildung*. Aus Aethylamyl durch Chloriren (GRIMSHAW, A. 166, 167), und auch aus dem bei 90° siedenden Petroleumheptan (SCHORLEMMER, A. 166, 172).

Siedet bei 163–165° (GR.), bei 165–170° (SCH.); giebt bei der Oxydation eine Säure $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2$ (Iscoenanthsäure).

Secundäre. 1. Dipropylcarbinol ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{OH})(\text{CH}_2)_4$). — *Bildung*. Aus Aceton und Natriumamalgam (FRIEDEL, J. 1869, 513; KÜRTZ, A. 161, 205).

Flüssig, siedet bei 149–150°; spec. Gew. = 0,814 bei 25°.

2. Diisopropylcarbinol ($(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$). — *Bildung*. Aus Diisopropylketon und Natriumamalgam (MÜNCH, A. 180, 333).

Siedet bei 131–132°; spec. Gew. = 0,823 bei 17°.

3. Methylamylcarbinol $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}(\text{OH})(\text{CH}_2)_2$. — *Bildung*. Das Chlorid dieses Alkohols entsteht bei der Chlorirung von Normalheptan, neben primärem Chlorid (SCHORLEMMER, A. 127, 315; 161, 278). — Aus (Petroleum-)Heptylen und Salzsäure (MORGAN, A. 177, 307. Vgl. PELOUZE, CAHOURS, J. 1863, 528).

Siedet bei 164–165°; giebt oxydirt ein Keton $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}$ (siedet bei 150–152°) und dann Essigsäure und Normalvaleriansäure.

4. Methylisoamylcarbinol ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{OH})(\text{CH}_2)_2$). — *Bildung*. Aus Aethylamyl durch Chloriren u. s. w. (GRIMSHAW, A. 166, 167); aus Methylisoamylketon und Natriumamalgam (ROHN, A. 189, 309).

Siedep.: 148–150°; spec. Gew. = 0,815 bei 17,5°. Riecht fäulig. Giebt bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch Methylisoamylketon (Siedep.: 142–144°), resp. Essigsäure und Isovaleriansäure (R.). Aus dem bei 90° siedenden Petroleumheptan erhält man einen bei 148–150° siedenden Alkohol, der bei der Oxydation ein bei 142–146° siedendes Keton, weiter aber nur Essigsäure liefert (SCHORLEMMER, A. 166, 172).

5. Heptylalkohole aus Heptylen. MORGAN, A. 177, 307; vgl. SCHORLEMMER, A. 127, 315; 161, 278; 166, 172). 3a. Aethylbutylcarbinol (?) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2\text{CH}_3$. Gechlortes Normalheptan (aus Petroleum), über glühenden Kalk geleitet, gibt Heptylene, die bei 96–99° siedend. Ein Theil der Letzteren verbindet sich in der Kälte mit Salzsäure zu einem bei 138–142° siedenden Chlorid, das sich aber bei Behandeln mit Kaliumacetat in C_7H_{16} und HCl spaltet. Aus dem entsprechenden

Jodür kann jedoch ein Alkohol $C_7H_{16}O$ gewonnen werden, der bei $140-141^\circ$ siedet durch Chromsäure zu Essigsäure und Buttersäure oxydirt wird. Das in der Kälte mit Salzsäure verbindbare Heptylen liefert, bei 120° mit HJ , das Jodür des b) Metamylcarbinols.

Tertiäre. 1. Triäthylcarbinol $(C_2H_5)_3C.OH$. — *Bildung.* Aus Chlorpropyl und Zinkäthyl (NAHAPETIAN, Z. 1871, 274).

Siedet bei $140-142^\circ$; spec. Gew. = 0,8593 bei 0° . Giebt bei Oxydation Essig und Propionsäure.

2. Dimethylisobutylcarbinol $(CH_3)_2C(OH).CH_2.CH(CH_3)_2$. — *Bildung.* Chlorisovaleryl und Zinkmethyl (PAWLOW, A. 173, 192; Ж. 6, 170).

Sehr schwer in Wasser lösliche Flüssigkeit. Siedep.: 130° . Giebt bei der Oxydation Essigsäure und Isobuttersäure. — Aus dem Jodür entsteht durch alkoholisches Kali bei $83-84^\circ$ siedendes Heptylen (spec. Gew. = 0,7144 bei 0°), das sich leicht mit Jod verbindet.

3. Pseudoheptylenhydrat $(CH_3)_2C(OH).CH_2.CH(CH_3)_2$. — *Bildung.* Aus Pseudoheptylen $(CH_3)_2C:CH.CH(CH_3)_2$ und Jodwasserstoff und Zerlegen des Jodürs mit Silberoxyd (MARKOWNIKOW, Z. 1871, 269).

Flüssig, erstarrt nicht bei -20° ; siedet bei $123-132^\circ$; spaltet sich leicht in C_2H_5 und H_2O .

4. Methyläthylpropylcarbinol $(CH_3.C_2H_5.C_3H_7)C.OH$. — *Bildung.* Aus Capryl, Zinkmethyl und Zinkäthyl (PAWLOW, A. 188, 122).

Siedet bei $135-138^\circ$; giebt ein bei $90-95^\circ$ siedendes Heptylen.

5. Methyläthylisopropylcarbinol $CH_3.C_2H_5.C(CH_3)_2C(OH).CH(CH_3)_2$. — *Bildung.* Aus Isobutyrylchlorid, Zinkmethyl und Zinkäthyl (PAWLOW).

Siedet bei $124-127^\circ$. Das Heptylen daraus siedet bei $75-80^\circ$.

6. Pentamethyläthol $(CH_3)_5C.C(CH_3)_2.OH$ (BUTLEROW, A. 177, 176; Ж. 7, A. 180, 245; Ж. 8, 30). — *Bildung.* Aus Trimethylessigsäurechlorid und Zinkmethyl unter Zusatz von etwas Natrium. Die zunächst gebildete Zinkverbindung wird durch Wasser zerlegt. Beim Destilliren entweicht das Hydrat des Alkohols.

Das Hydrat des Pentamethyläthols $2C_7H_{16}O + H_2O$ bildet lange, campherartige riechende Nadeln. Es schmilzt bei 83° , verflüchtigt sich sehr leicht und ist in Wasser etwas löslich. Beim Erhitzen im Rohr auf 100° zerfällt es in Wasser und das freie krystallinische Aethol, das bei 17° schmilzt und bei 131° siedet. Es zieht sehr begierig Wasser an. — Aus dem Jodür des Aethols scheidet alkoholisches Kali ein Heptylen, das mit Alkohol und schwacher Salpetersäure wieder Pentamethyläthol liefert.

8. Octylalkohole $C_8H_{18}O$.

Primärer. Normaler Octylalkohol $CH_3(CH_2)_6.CH_2.OH$. — *Vorkommen.* Essigsäure gebunden im Oel der Früchte von Heracleum spondylium L. (ZINCKE, A. 152, 1; MÖSLINGER, A. 185, 26). Das Oel aus Heracleum giganteum besteht aus saurem Octyl und buttersaurem Hexyl (ZINCKE, FRANCHIMONT, B. 4, 822). Das Oel der reifen Früchte von Pastinaca sativa L. besteht fast ganz aus buttersaurem Octyl (KESSE, A. 166, 80).

Siedet bei $190-192^\circ$; spec. Gew. = 0,830 bei 16° . Giebt bei der Oxydation Caprylsäure.

Derselbe Alkohol (?) kann auch aus Derivaten des Petroleumoctans gewonnen werden (SCHORLEMMER, A. 152, 155).

Secundäre. 1. Methylhexylcarbinol $CH_3(CH_2)_5.CH(OH).CH_3$. — *Bildung.* Bei der Destillation von ricinölsaurem Natron mit Aetznatron (BOUIS, A. 97, 34; MCNEIL, A. 87, 111; DACHHAUER, A. 106, 269; SCHORLEMMER, A. 147, 222; STÄDELER, J. 1857, 359). Wurde von Einigen für Heptylalkohol gehalten. Letzterer scheint in der That mitbilden zu werden. Nach NEISON (Soc. [2] 12, 301, 507, 837) sind die Producte verschieden je nach der Bereitung der Ricinusölseife. — Methylhexylcarbinol entsteht durch Chloriren des Petroleumoctans (SCHORLEMMER, A. 152, 152; PELOUZE, CAHOURS, J. 1863, 528) und durch Destillation der Seife aus dem Oele der Früchte von Castoreum purgans (SILVA, Z. 1869, 185). — *Darstellung.* Nach STÄDELER, J. 1857, 359.

Siedet bei $179,5^\circ$ (SCHORLEMMER, J. 1875, 285); spec. Gew. = 0,823 bei 16° (NEISON, Siedep.: $177,6-177,8^\circ$ bei 745,4 mm; spec. Gew. = 0,8193 bei 20° (gegen Wasser von 15°) (BRÜHL, A. 203, 23). Giebt bei der Oxydation ein Keton $C_8H_{16}O$ und dann Essig und Normalcapronsäure.

Für den Alkohol aus Octan wird ein höherer Siedepunkt ($180-184^\circ$) angegeben. SCHORLEMMER erhielt ferner einen Alkohol, der bei der Oxydation ein Keton, Propion- und Valeriansäure gab.

2. Caprylenhydrat. — *Bildung*. Aus Caprylen und Jodwasserstoff (CLERMONT, Z. 1858, 492; 1869, 727).

Siedet bei 174—178°. Spec. Gew. = 0,811 (bei 0°). Giebt bei der Oxydation Essigsäure, Capronsäure und ein Keton $C_8H_{16}O$, also dieselben Produkte wie Methylhexylcarbinol.

3. $(C_2H_5)_2CH.CH(OH).C_2H_5$. Aus Bromacetyl bromür und Zinkäthyl.

Verbindet sich mit Jodwasserstoff erst beim Erwärmen. Siedep.: 164—166° (WINOGRADOW, A. 191, 140; Z. 9, 268).

4. Diisobutylhydrat $C_4H_{10}.OH$. a) Primärer Alkohol. — *Bildung*. Aus gechlortem Diisobutyl (WILLIAMS, Soc. 35, 127).

Bleibt bei —17° flüssig. Siedep.: 179—180°. Spec. Gew. = 0,841 bei 0°; 0,828 bei 20°; 0,821 bei 30° (gegen Wasser von 4°). Giebt bei der Oxydation eine Säure $C_4H_8O_2$.

b) Secundärer Alkohol. — *Bildung*. Aus gechlortem Diisobutyl (WILLIAMS). Entsteht nur in geringer Menge.

Siedep.: 160—163°. Spec. Gew. = 0,820 bei 15°; 0,811 bei 30°. Giebt bei der Oxydation ein Keton C_4H_8O .

Tertiäre. 1. Diäthylpropylcarbinol $(C_2H_5)_2C(C_3H_7).OH$. — *Bildung*. Aus Äthyläthyl und Chlorbutyryl (BUTLEROW, Z. 1865, 617).

Siedet bei 145—155°.

2. Isodibutol $(CH_3)_2C.CH_2.C(CH_3)_2.OH$. — *Bildung*. Aus Jodwasserstoff-Diisobutyl und Ag_2O .

Siedep.: 146,5—147,5°. Spec. Gew. = 0,8417 bei 0°; erstarrt bei —20°. Giebt oxydirt: Aceton, Trimethylessigsäure, Essigsäure, eine Säure $C_4H_8O_2$ und ein Keton C_4H_8O (BUTLEROW, A. 189, 53).

9. Nonylalkohole $C_9H_{20}O$.

1. Normaler (?). — *Bildung*. Aus Petroleumnonan (PELOTZE, CAHOIRS, J. 1863, 529). Siedet bei etwa 200°.

2. Aus isovaleriansaurem Isoamyl und Natrium.

Siedep.: 205—212°. Spec. Gew. = 0,847 bei 14°. Liefert eine Sulfosäure (LOURENÇO, AGUIAR, Z. 1870, 404).

10. Dekatylalkohole $C_{10}H_{22}O$.

1. Aus Petroleumdekan. (Primär?). — Siedet bei 210—215° (PELOTZE, CAHOIRS, J. 1863, 529).

2. Isocaprinalkohol. — *Bildung*. Aus Isovaleraldehyd und Natrium (BORODIN, J. 1864, 338; Z. 1870, 415).

Siedet bei 203,3° bei 764,2 mm. Spec. Gew. = 0,8569 bei 0°. Giebt bei der Oxydation sogenannten Isocaprinaldehyd und die Säure $C_{10}H_{18}O_2$.

Aus isovaleriansaurem Isoamyl und Natrium entsteht ein bei 225—235° siedender Alkohol. Spec. Gew. = 0,8396 (LOURENÇO, AGUIAR, Z. 1870, 404).

3. Diisoamylalkohol. — *Bildung*. Durch Chloriren von Diisoamyl entstehen Chloride $C_{10}H_{21}Cl$, aus denen 2 Alkohole (Siedep.: 202—203° und 211—213°) gewonnen werden können. Beide Alkohole liefern bei der Oxydation mit CrO_3 Essigsäure (GRIMSHAW, Z. 10, 1602).

11. Hendekatylalkohole $C_{11}H_{24}O$.

1. Aus Rautenöl und Natriumamalgam entsteht ein secundärer Alkohol (GIESECKE, Z. 1870, 426). — Siedet bei 228—229°. Spec. Gew. = 0,8268 bei 19°.

2. Aus isovaleriansaurem Isoamyl und Natrium. — Siedep.: 245—255° (LOURENÇO, AGUIAR).

12. Dodekylalkohol $C_{12}H_{26}O$. — *Bildung*. Aus isovaleriansaurem Isoamyl und Natrium. — Siedep.: 265—275° (LOURENÇO, AGUIAR).

13. Cetylalkohol (Aethal) $C_{16}H_{34}O$. — *Vorkommen*. An Palmitinsäure gebunden in Wallrath; in der Talgdrüse (Bürzeldrüse) der Gänse und Enten (DE JONGE, H. 3, 225). — *Bildung*. Bei der Destillation von sebacinsaurem Baryt (SCHORLEMMER, B. 3, 616).

Herstellung. 1000 g Wallrath werden mit 200 g Aetzkali und 500 g Alkohol 48 Stunden lang am Rückflusskühler gekocht und dann kochend in eine warme $CaCl_2$ -Lösung gegossen. Der Niederschlag wäscht man mit Wasser, trocknet bei 50° und kocht ihn mit Alkohol aus. Die alkoholischen Auszüge verdunstet, das rückständige Aethal wiederholt mit Wasser ausgekocht, in Aether gelöst und mit Thierkohle digerirt. Das krystallisierte Aethal wird wiederholt in Wasser geschmolzen (BERTHELOT, PÉAN, J. 1862, 413).

Krystallisirt aus Weingeist in kleinen Blättchen. Schmilzt bei 50°, siedet unzersetzt bei 344°. — Giebt bei der Oxydation Palmitinsäure $C_{16}H_{32}O_2$.

Derivate: FRIDAU, A. 83, 1. — $C_{16}H_{31}NaO$ schmilzt bei 110°.

14. Alkohol $C_{18}H_{38}O$ scheint, neben anderen Homologen, im Wallrath in kleiner Menge enthalten zu sein (HEINTZ, A. 92, 299).

15. Alkohole $C_{27}H_{56}O$.

1. Cerylalkohol $C_{27}H_{56}O$. — *Vorkommen*. An Cerotinsäure gebunden im natürlichen Wachs (BRODIE, A. 67, 201). Der Ueberzug der reifen Samenkapsel des Opiumwachs) besteht aus palmitinsaurem Ceryl (schmilzt bei 79°), cerotinsaurem Ceryl und einem dritten Körper (HESSE, B. 3, 637). — *Darstellung*. Chinesisches Wachs mit alkoholischem Kali verseift, die Seife mit $BaCl_2$ gefällt und der Alkohol aus dem Niederschlag mit Weingeist ausgezogen.

Krystalle, Schmelzp.: 79°. Mit Natronkalk erhitzt, entsteht Cerotinsäure $C_{27}H_{54}O_2$. Chlor liefert ein Harz $C_{24}H_{41}Cl_{13}O$.

2. Isocerylalkohol. Der in kaltem Aether schwer lösliche Antheil des Waxes von Ficus gummiiflua entspricht der Formel $C_{27}H_{56}O$ (KESSEL, B. 11, 2113).

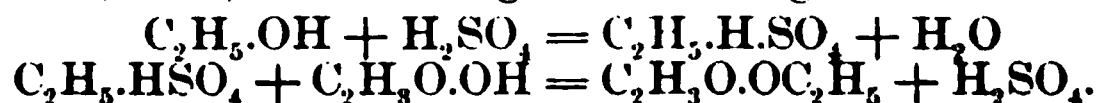
Krystalle, Schmelzp.: 62°.

16. Myricylalkohol $C_{30}H_{62}O$. — *Vorkommen*. Palmitinsaures Myricyl ist der unlösliche Antheil des Bienenwachses (BRODIE, A. 71, 147). — Im Heterostachys Stroh (?) (KÖNIG, B. 3, 566). — Frei und an Säure gebunden im Carnaubawachs (MASKELYNE, Z. 1869, 300), neben wenig Cerylalkohol (PIEVERLING). — *Darstellung*. Carnaubawachs und Derivate: PIEVERLING, A. 183, 344.

Krystallisirt aus Aether in kleinen Nadeln; schmilzt bei 85°. Mit Natronkalk 200° erhitzt, entsteht Melissinsäure $C_{30}H_{60}O_2$.

III. Zusammengesetzte Aether.

Die Alkohole verbinden sich mit Säuren zu zusammengesetzten Aethern. Die direkte Vereinigung erfolgt aber nie vollständig. Bei äquivalenten Mengen Säure und Alkohol wird, selbst bei anhaltendem Erwärmen, ein nicht zu überschreitender Zustand erreicht (BERTHELOT, A. ch. (3) 41, 432; 65, 385; 66, 5; 68, 225). Es rührt dies von dem bei der Reaktion frei werdenden Wasser her, das die gebildeten Aether wie Alkohol und Säure spaltet. (Das Nähere siehe bei den Estern der Säuren $C_nH_{2n+2}O_2$). Es empfiehlt sich daher, die Säure im status nascens einwirken zu lassen, d. h. man destillirt ein Gemenge von Alkohol, eines Salzes der Säure und concentrirter Schwefelsäure. Oder: Man erhitzt concentrirte Schwefelsäure auf 130° und lässt ein Gemisch äquivalenter Mengen Säure und Alkohol eintropfen. Es entsteht Aetherschwefelsäure, welche sich bei 130° mit der Säure in einen zusammengesetzten Aether und freie Schwefelsäure umsetzt. Letztere bildet hierauf wieder Aetherschwefelsäure u. s. w. Eine kleine Menge Schwefelsäure vermag also fortwährend die Verbindung von Alkohol und Säure zu bewirken (MARKOWNIKOW, B. 6, 1177). Für Weingeist und Essigsäure hat man:



Das frei werdende Wasser destillirt mit dem zusammengesetzten Aether über.

Andere Methoden zur Darstellung zusammengesetzter Aether. 1. Man destillirt ein Salz der Säure mit ätherschwefelsaurem Salz. $C_2H_5.KSO_4 + KClO.C_2H_5 = C_2H_5O.C_2H_5 + K_2SO_4$. Empfiehlt sich zur Darstellung flüchtiger, durch Wasser zerlegbarer Aether.

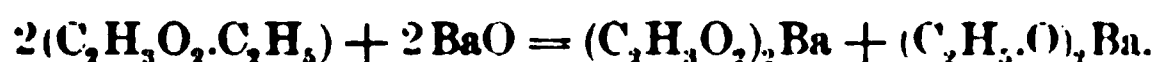
2. Man übergießt den Alkohol mit dem Säurechlorid. $C_2H_5O.Cl + C_2H_5.O.C_2H_5 = C_2H_5O.C_2H_5 + HCl$. Statt erst ein Säurechlorid darzustellen, sättigt man die Lösung der Säure im Alkohol mit Salzsäuregas, digerirt einige Stunden und fällt den zusammengesetzten Aether durch Wasser. $C_2H_5O.OH + HCl = C_2H_5OCl + H_2O$ und $C_2H_5O.C_2H_5 + HCl = C_2H_5O.C_2H_5 + HCl$. HENRY (B. 10, 2041) erklärt den Vorgang durch die folgenden Gleichungen: I. $CH_3.CO.OH + C_2H_5.OH = CH_3.C(OH).OC_2H_5$; II. $CH_3.C(OH).OC_2H_5 + HCl = CH_3.C(OH).Cl.OC_2H_5 + H_2O$; III. $CH_3.C(OH).Cl.OC_2H_5 = CH_3.CO.OC_2H_5 + HCl$. BERTHELOT (A. ch. [5] 15, 220) führt die beschleunigende Wirkung der Salzsäure (und anderer Mineralsäuren) auf die große Wärmemenge zurück, welche beim Lösen der Säure in den Alkoholen frei wird. — Man erhitzt das Gemenge von Alkohol und Säure mit Zinnchlorid $SnCl_4$ auf 100° (GIRARD, CHAPOTEAUT, Z. 1867, 454).

aus Alkoholjodür und dem Silbersalz der Säure. Von allgemeinsten Anwendung (WÜRTZ, *A. ch.* [3] 46, 222).

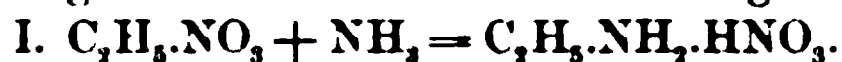
In Fällen, wo freier Alkohol angewendet wird (Darstellung von Jodäthyl, Essigsäure u. w.), erhält man mit wasserhaltigem Alkohol eine größere Ausbeute an zusammengesetztem Aether, als mit absolutem (SCHIFF, PATERNO, *B.* 7, 592).

Am leichtesten und glattesten erfolgt die Bildung zusammengesetzter Aether bei den primären Alkoholen, während bei secundären und namentlich tertiären Alkoholen gleich ein Theil des Alkohols in Wasser und ein Carbür C_nH_{2n} zerfällt.

Zusammengesetzten Aether sind meist flüchtige, angenehm riechende Flüssigkeiten, leichter als Wasser und sich darin wenig oder gar nicht lösen. Sie lösen sich in Alkohol. Man prüft ihre Reinheit durch Erhitzen mit titrirtem Barytwasser im geschlossenen Rohr und Rücktitriren des freien Baryts (BERTHELOT, *A. ch.* [3] 68, 362). Aether sauerstoffhaltiger Säuren werden durch Alkalien, und selbst Erden, leicht in Bestandtheile gespalten. Bei den Aethern der Haloïdsäuren gelingt dies nur unter hohem Druck. Es ist daher zweckmäßig, um aus einem Haloïdäther den Aether zu gewinnen, Ersteren durch doppelte Umsetzung (mit Kalium- oder Bleiacetat) in Ester einer Sauerstoffsäure überzuführen und diesen hierauf mit Alkali zu zerlegen. Dafür können die zusammengesetzten Aether — und selbst die Haloïdäther — durch Erhitzen mit dem 5—6fachen Volumen Wasser im Rohr zerlegt werden. Alkalifreie Basen (CaO oder BaO) zerlegen bei 150—180° die zusammengesetzten Aether unter Bildung von Salz und einem Alkoholat (BERTHELOT, FLEURIEU, *A. Spl.*



Ammoniak zerlegt die Aether unorganischer Säuren unter Bildung von Alkoholen und jene der organischen Säuren unter Bildung von Säureamiden.



Bei höherer Temperatur werden die zusammengesetzten Aether auch durch Alkohole

Weingeist und essigsaures Amyl liefern bei 240° essigsaures Aethyl; essigsaures Amyl und Amylalkohol geben essigsaures Amyl und Aethylalkohol; benzoësaures Aethylacetat geben bei 300° benzoësaures Amyl und essigsaures Aethyl. — Jodäthyl und Amylalkohol geben Jodamyl, neben Amyläthyläther (FRIEDEL, CRAFTS, *A.* 130, 198; 133, 207).

Phosphor PCl_5 wirkt nur schwach auf zusammengesetzte Aether.

A. Aether einbasischer Säuren.

1. Chloride (salzsaure Aether).

Bildung. Durch Chloriren der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2} oder durch Behandeln der Alkohole mit PCl_5 , PCl_3 oder $POCl_3$. — Die secundären (und tertiären) Chloride (Bromide, Jodide) entstehen auch durch Addition von HCl u. s. w. an Kohlenwasserstoffe.

Darstellung: GROVES (*A.* 174, 372). — KRÜGER (*J. pr.* [2] 14, 195) empfiehlt, die Alkohole mit $ZnCl_2$ und HCl zu behandeln. Bei den höheren Homologen entstehen hierbei aber auch secundäre Chloride (SCHORLEMMER, *B.* 7, 1792), indem C_nH_{2n} frei wird und sich mit HCl verbindet.

In alkoholischer Lösung der Chloride wird durch Silbernitrat nicht gefällt. Beim Erhitzen oder Kochen mit Blei- oder Kaliumacetat gehen die Chloride doppelte Umsetzung ein. Chlor liefert Substitutionsprodukte. — Mit viel Wasser (10—15 Theile) im geschlossenen Rohre erhitzt, gehen die Chloride in Alkohole über: $C_2H_5Cl + H_2O = C_2H_5OH$ (NIEDERIST, *A.* 186). — Die Chloride (Bromide, Jodide) zerfallen beim Erhitzen mit PbO auf 220—225° in HCl (HBr, HI) und Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} (GROVES).

Aethylchlorid CH_3Cl . — **Bildung.** Aus Sumpfgas und Chlor (BERTHELOT, *A. ch.* [3] 51).

Darstellung. 1 Thl. geschmolzenes Chlorzink wird in 2 Thln. Holzgeist gelöst und in die resultierende Flüssigkeit Salzsäuregas eingeleitet (GROVES, *A.* 174, 378). — Man erhitzt ein Gemisch von 1 Thl. Holzgeist, 2 Thln. Kochsalz, 3 Thln. concentrirter Schwefelsäure. — Man erhält salzsaures Trimethylamin auf 326° (VINCENT, *J.* 1878, 1135).

Es ist ein blasser, ätherisch riechendes Gas, in Wasser etwas löslich. Siedet bei $-23,73^\circ$ (GROVES); — 21° (BERTHELOT). Spec. Gew. = 0,99145 bei $-23,7^\circ$; = 0,95231 bei 0° ;

= 0,91969 bei 17,9°; = 0,87886 bei 39° (VINCENT, DELACHANAL, *Bl.* 31, 11). Giebt Chlor im Sonnenlichte CH_2Cl_2 , CHCl_3 , CCl_4 .

Methylenchlorid CH_2Cl_2 . — *Bildung*. Aus CH_3Cl und Cl ; aus CH_3J , (BUTLEROW, *A.* 111, 251); aus Chloroform, Zinkpulver und alkoholischem Ammoniak (PERKIN, *Z.* 1865, 714). — *Darstellung*. Man leitet Chlor zu unter Wasser befindliches Jodmethylen (BUTLEROW, *Z.* 1869, 276).

Flüssig. Siedep.: 41,6° (cor.) (THORPE). Spec. Gew. = 1,3604 bei 0° (BUTLEROW) = 1,37777 bei 0° (gegen Wasser von 4°) (THORPE, *Soc.* 37, 195).

Chloroform CHCl_3 . — *Bildung*. Bei der Einwirkung von Chlorkalk auf Holzgeist oder Aceton, aber nicht auf Holzgeist (BELOHOUBEK, *A.* 165, 349). Es entsteht zunächst Chloral und dies wird durch den Aetzkalk des Chlorkalks in Chloroform und Ameisensäure gespalten.



Darstellung. 430 g Chlorkalk (25procentiger) werden mit 1½ Liter Wasser und 100 g Aetzkalk und 100 ccm Alkohol (von 88,5%) zugegeben und destillirt (BELOHOUBEK). Zum Destillat fügt man Kalkmilch und Chlorcalcium, hebt das CHCl_3 ab, schüttelt es mit concentrirter Schwefelsäure und rektificirt. — Aus Chloral: 100 Thle. wasserhaltiges Chloral werden mit 300 Thln. Natronlauge (spec. Gew. = 1,1) allmählich versetzt und destillirt.

Prüfung. Dem aus Weingeist bereiteten Chloroform haften oft fremde Beimengungen an, welche durch fraktionirte Destillation kaum zu entfernen sind. Das aus Chloroform bereitete Chloroform ist absolut rein. Chloroform zeige einen reinen süßlichen Geruch. Es färbt sich nicht beim Schütteln mit concentrirter H_2SO_4 .

Quantitative Bestimmung. Man erwärmt Chloroform mit FEHLING'scher Lösung (BAUDRIMONT, *Z.* 1869, 728). $\text{CHCl}_3 + 2\text{CuO} + 5\text{KHO} = \text{Cu}_2\text{O} + 3\text{KCl} + \text{K}_2\text{CO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$.

Aetherisch riechende, süßlich schmeckende Flüssigkeit, in Wasser kaum löslich. Schmelzpunkt: — 70° (BERTHELOT, *Bl.* 29, 3). Siedep.: 61,2° (cor.). Spec. Gew. = 1,482 bei 0° (gegen Wasser von 4°) (THORPE, *Soc.* 37, 196). Ausdehnungscoefficient: 0,0011. Löst Fette, Harze, Kautschuk, Alkaloide, Jod (mit Purpurfarbe). Fällt nicht Silber. Bewirkt Anästhesie (SIMPSON, *A.* 65, 121).

Wird durch Reduktionsmittel (Zn und H_2SO_4) in Methylenchlorid übergeführt, durch Alkohol und Zinkstaub in Methan; durch Chromsäure in COCl_2 . Kaliumamalgam zerlegt Chloroform in Acetylen C_2H_2 . Alkoholische Kalilösung spaltet das Chloroform in Ameisensäure und Salzsäure. Daneben entweicht etwas CO (GEUTHER, *A.* 123, 121). $\text{CHCl}_3 + 4\text{K} = \text{CHKO}_2 + 3\text{KCl} + 2\text{H}_2\text{O}$. Mit Natriumalkoholat entsteht $\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$. Chloroform und Ammoniak setzen sich bei Rothgluth um in Blausäure und Salzsäure: $\text{CHCl}_3 + 2\text{NH}_3 = \text{CNH}_3 + 3\text{HCl}$ (HEINTZ, *J.* 1856, 558; — CLOËZ, *J.* 1858, 345). — Schwefelsäureanhydrid und Chloroform geben: CO, SO_2 , HCl , $\text{S}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ (ARMSTRONG, *Z.* 1870, 247). — Mit Sauerstoff und Wasserstoff verbindet sich Chloroform zu der krystallisirten Verbindung $2\text{CHCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (LOIR, *J.* 1852, 560).

Bei Gegenwart von etwas Alkohol zersetzt Natrium das Chloroform unter Bildung von rothbrauner, amorpher Chloräthylaminsäure $\text{C}_6\text{H}_5\text{ClO}_2$ (HARDY, *A. ch.* [3] 6).

Reaktion auf Chloroform. Beim Eingießen von CHCl_3 in ein Gemisch von Anilin und alkoholischem Kali und Erwärmen tritt der heftige Geruch des Anilins auf.

Chlorkohlenstoff CCl_4 . — *Bildung*. Aus Schwefelkohlenstoff und Chlor; Erhitzen von CHCl_3 mit Cl_2 auf 165°.

Darstellung. Man versetzt Schwefelkohlenstoff mit Antimonchlorid und leitet siedende Mischung trockenes Chlor. Das unter 100° Siedende wird mit Aetzkalklösung (HOFMANN, *A.* 115, 264).

Flüssig, siedet bei 76,5° (REGNAULT): 76,74° (cor.) (THORPE, *Soc.* 37, 199). Spec. Gew. = 1,63195 bei 0° (gegen Wasser von 4°) (THORPE). Ausdehnungscoefficient: 0,0011. Bewirkt Anästhesie. Geht in weingeistiger Lösung, mit Natriumamalgam behandelt, in Chloroform u. s. w. über. Mit alkoholischem Kali im Rohr erhitzt entsteht Kohle. Schwefelsäureanhydrid wirkt leicht ein nach der Gleichung: $\text{CCl}_4 + 2\text{SO}_3 = \text{CO} \cdot \text{Cl}_2 + \text{SO}_2$ (SCHÜTZENBERGER, *Z.* 1869, 631). Phosphorsäureanhydrid wirkt bei 200° ein: 1. $\text{CCl}_4 + \text{P}_2\text{O}_5 = \text{CO} \cdot \text{Cl}_2 + \text{CO}_2 + 2\text{POCl}_3$ und 2. $3\text{CCl}_4 + 2\text{P}_2\text{O}_5 = 3\text{CO}_2 + 4\text{POCl}_3$ (GUST, *Z.* 1871, 615). — Chlorkohlenstoff durch ein glühendes Rohr geleitet setzt sich 1. $2\text{CCl}_4 = \text{C}_2\text{Cl}_4 + \text{Cl}_2$ und 2. $2\text{CCl}_4 = \text{C}_2\text{Cl}_6 + \text{Cl}_2$. — Mit alkoholischem Kali oder Anilin giebt Chlorkohlenstoff ebenfalls Isocyanphenyl $\text{C}_6\text{H}_5\text{NC}$ (s. Chloroform).

I. Aethylchlorid $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$. — *Bildung*. Durch Einwirkung von Chlorschwefel oder Metallchloriden (SbCl_3 , SnCl_2 , FeCl_3 , BiCl_3 , AlCl_3) auf Alkohol. Aus Aethan (Dimethyl) und Chlor (DARLING, A. 150, 216).

Darstellung. Man sättigt mit HCl-Gas die kalt gehaltene Lösung von 1 Thl. geschmolzenem ZnCl_2 in 2 Thln. Alkohol (95 %) und erwärmt schliesslich. Das $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ wird durch Wasser und concentrirte Schwefelsäure gewaschen (GROVES, A. 174, 372; — KRÜGER, J. pr. [2] 14, 195). — Man erwärmt ein mit HCl-Gas gesättigtes Gemisch von 1 Vol. Alkohol und 2 Vol. Wasser (GEUTHER, Z. 1871, 147).

Bei $12,5^\circ$ (REGNAULT) siedende Flüssigkeit, in Wasser sehr wenig löslich; Spec. Gew. = 0,9214 bei 0° ; = 0,9176 bei 8° . Brennt mit grünesäumter Flamme. Verbindet sich leicht mit Schwefelsäureanhydrid zu $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}\cdot\text{SO}_2\cdot\text{Cl}$, $\text{CH}_3\text{Cl}\cdot\text{CH}_2\text{SO}_2\cdot\text{OH}$, und vielleicht $\text{H}_2\text{O}\cdot\text{CH}_2\text{SO}_2\cdot\text{Cl}$ (PUGOLD, Z. 1868, 669; B. 6, 502). Ueber glühenden Kalk geleitet, entstehen Essigsäure, Methan und Wasserstoff (L. MEYER, A. 139, 282): 1. $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl} + \text{NaOH} = \text{C}_2\text{H}_5\text{NaO} + \text{NaCl} + \text{H}_2$ und 2. $\text{C}_2\text{H}_5\text{NaO} + \text{NaOH} = \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CH}_4$. Chlor wirkt im Sonnenlicht leicht auf Chloräthyl ein und liefert folgende:

Chlorderivate: BEILSTEIN, A. 113, 110; — GEUTHER, J. 1870, 436; Z. 1871, 147; — STÄDEL, Z. 1871, 197 und 513; B. 6, 1403; A. 195, 182; — KRÄMER, B. 3, 257; — LANGE, A. 80, 125).

Aethylidenchlorid $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2 = \text{CH}_2\text{CHCl}_2$. — *Bildung*. Aus Chloräthyl und Mercur; beim Behandeln von Aldehyd mit PCl_5 (BEILSTEIN). — Beim Zerlegen von Acetylen mit concentrirter Salzsäure (SABANEJEV, A. 178, 111).

Darstellung. Man leitet ein Gemenge von Chlor und Chloräthyl über auf $250-400^\circ$ über Thierkohle (DAMOISEAU, Bl. 27, 113). — Wird jetzt als Nebenprodukt bei der Chloralbereitung gewonnen.

Flüssig. Siedep.: $59,9^\circ$ (cor.); spec. Gew. = 1,2044 bei 0° ; 1,1863 bei $12,24^\circ$ (gegen Wasser von 4°) (THORPE, Soc. 37, 183). — Siedep.: $57,4-57,6^\circ$ bei 750,9 mm; spec. Gew. = 1,1743 bei 20° (gegen Wasser von 4°) (BRÜHL, A. 203, 11). — Zerfällt mit alkoholischem Kali in HCl und Chloräthylen $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}$. — Entwickelt mit Natrium bei 180 bis 200° : Wasserstoff, Acetylen, Aethylen, Aethan und Chloräthylen $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}$ (TOLLENS, A. 17, 311). — Beim Chloriren entstehen zunächst $\text{CH}_3\cdot\text{CCl}_2$ und $\text{CH}_3\text{Cl}\cdot\text{CHCl}_2$.

Chlorbromäthylene. Chloräthyl und Brom erzeugen im Sonnenlicht: CH_3CHBrCl , $\text{CH}_2\text{Br}\cdot\text{Cl}$, $\text{CH}_2\text{Br}\cdot\text{CHBrCl}$, $\text{CH}_2\text{Br}\cdot\text{CBr}_2\text{Cl}$, $\text{CHBr}_2\cdot\text{CBr}_2\text{Cl}$... (DENZEL, A. 195, 204).

KRÄMER schied aus den Nebenprodukten der Chloralfabrikation auch Aethylenchlorid $\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}$ ab, während STÄDEL beim Chloriren von Chloräthyl diesen Körper nicht erhielt.

Trichloräthan $\text{CH}_3\cdot\text{CCl}_3$. Bei $74,5^\circ$ siedende Flüssigkeit (GEUTHER). Spec. Gew. = 1,3465 bei 0° (PIERRE, A. 80, 127); = 1,372 bei 16° (REGNAULT). Giebt mit Natriumalkoholat bei 100° : $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}\cdot\text{OC}_2\text{H}_5$, $\text{C}_2\text{H}_5(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ und Essigsäure. KRÄMER hat diesen Körper (bei der Chloralfabrikation) nicht beobachtet.

Chloräthylenchlorid $\text{CH}_2\text{ClCHCl}_2$. Siedet bei 115° . Giebt mit alkoholischem Kali $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ (siedet bei 37°).

Tetrachloräthan $\text{CH}_2\text{Cl}_2\cdot\text{CCl}_2$. STÄDEL beobachtete den Siedepunkt $127,5^\circ$, aber LANGE $135,1^\circ$ (cor.), wahrscheinlich weil dem Produkte das isomere Chlorid $\text{CHCl}_2\cdot\text{CHCl}_2$ (Siedep.: 147°) beigemengt war. — Natriumalkoholat liefert NaCl und $\text{C}_2\text{HCl}_2\cdot\text{OC}_2\text{H}_5$ (GEUTHER, BROCKHOFF).

Pentachloräthan C_2HCl_5 und **Perchloräthan** C_2Cl_6 — siehe Aethylenchlorid $\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}$.

A Propylchloride $\text{C}_3\text{H}_7\text{Cl}$.

Normales $\text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\text{Cl}$. Siedep.: 44° bei 744 mm (BRÜHL, A. 200, 179); $46,4^\circ$ (LANGE, A. 161, 39; PIERRE, PUCHOT, A. 163, 266). Spec. Gew. = 0,9156 bei 0° ; 0,8915 bei $19,8^\circ$; = 0,8671 bei 39° (P., P.); = 0,8959 bei 19° (L.).

Secundäres $\text{CH}_3\cdot\text{CHCl}\cdot\text{CH}_3$. Entsteht aus Jodwasserstoffpropylen und Sublimat, oder aus Propylenchlorid und Jodwasserstoff. Siedet bei 37° . Spec. Gew. = 0,874 bei 19° (LANGE, A. 136, 41). Giebt mit Chlor im Sonnenlicht wesentlich Acetonchlorid $\text{CH}_3\cdot\text{COCl}$ neben wenig Propylenchlorid; mit Chlorjod bei 120° entsteht aber nur Propylchlorid (FRIEDEL, SILVA, Z. 1871, 489).

Propan bei Gegenwart von Jod chlorirt, giebt normales Propylchlorid, dann hauptsächlich Propylenchlorid, ferner $\text{C}_3\text{H}_7\text{Cl}_2$ (siedet bei $150-160^\circ$), $\text{C}_3\text{H}_7\text{Cl}_3$ (schmilzt bei $-17,4^\circ$, siedet bei $200-205^\circ$) und als Endprodukt $\text{C}_3\text{H}_7\text{Cl}_4$ (siedet bei 250°) (SCHORRER, A. 105, 209; 152, 159).

4. Butylchloride.

Primäre. 1. Normales $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$. Siedet bei $77,96^\circ$ (cor.); spec. G. = 0,9074 bei 0° ; = 0,8972 bei 14° (LINNEMANN, A. 161, 197).

2. Isobutylchlorid $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CH}_2\text{Cl}$. — Siedep.: $68,5^\circ$; spec. Gew. = 0,8798 bei 15° (LINNEMANN, A. 162, 17). Spec. Gew. = 0,8953 bei 0° ; = 0,8651 bei $27,8^\circ$; = 0,8 bei 59° (PIERRE, PUCHOT). — Isobutyljodid giebt mit Chlor: $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}_2$, flüssig, bei $146\text{--}148^\circ$ (bei $45\text{--}50$ mm), spec. Gew. = 1,67 bei 18° (PRUNIER, Bl. 24, 24).

Tertiäres $(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$. Bildet sich beim Chloriren von $(\text{CH}_3)_3\text{CH}$. Siedep.: $50\text{--}51^\circ$ (BUTLEROW, J. 1864, 497). Entsteht auch aus Isobutyljodür und Chlorjod

$(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CH}_2\text{J} + \text{ClJ} = (\text{CH}_3)_2\text{CCl}\cdot\text{CH}_2\text{J} + \text{HJ} = (\text{CH}_3)_3\text{CCl} + \text{J}_2$. (LINNEMANN, A. 162, 18), und beim Erhitzen von Isobutylene $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{CH}_2$ mit Selen auf 100° (ZALESSKY, B. 5, 480). — Mit 5—6 Vol. Wasser auf 100° erhitzt, geht es in Trimethylcarbinol über (Unterschied von $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$, $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{Cl}$) (BUTLEROW, A. 144, 1).

Butan giebt mit Chlor $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$, Siedep.: $65\text{--}70^\circ$ (PELOUZE, CAHOURS).

5. Amylchloride $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{Cl}$.

Primäre. 1. Normales $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2\text{Cl}$. — *Bildung.* Durch Chloriren von normalem Pentan; aus normalem Amylalkohol und PCl_5 .

Siedep.: $106,6^\circ$ bei 739,8 mm; spec. Gew. = 0,9013 bei 0° , = 0,8834 bei 20° , = 0,8 bei 40° (LIEBEN, ROSSI, A. 159, 72).

2. Isoamylchlorid $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$. Sdp.: $100,9^\circ$; (cor.); spec. Gew. = 0,8 bei 0° ; = 0,8625 bei $25,1^\circ$ (KOPP, A. 95, 338); 0,8928 bei 0° (BALBIANO, J. 1876, 348). Wird von Wasser bei 125° sehr langsam zersetzt (NIEDERIST, A. 186, 392). — Giebt beim Chloriren: $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{Cl}_2$ (Siedep.: $155\text{--}160^\circ$; spec. Gew. = 1,194 bei 0°), und $\text{C}_5\text{H}_9\text{Cl}_2$ (Siedep.: $185\text{--}190^\circ$; spec. Gew. = 1,33 bei 13°) (BUFF, A. 148, 350).

3. Actives Amylchlorid $\begin{matrix} \text{C}_5\text{H}_9 \\ \text{CH}_3 \end{matrix} \text{CH}\cdot\text{CH}_2\text{Cl}$ (?). Sdep.: $97\text{--}99^\circ$; spec. Gew. = 0,8 bei 15° (LEBEL, Bl. 25, 546).

Secundäre. 1. Methylpropylcarbinolchlorid $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHCl}\cdot\text{CH}_3$. — *Bildung.* Durch Anlagern von Salzsäure an das Amylen aus Diäthylcarbinol (WAGNER, SAYTZEW, A. 179, 321). Siedep.: $103\text{--}105^\circ$; spec. Gew. = 0,912 bei 0° ; = 0,891 bei 21° .

2. Methylisopropylcarbinolchlorid $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CHCl}\cdot\text{CH}_3$. — *Bildung.* Isopropyläthylen $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CH}:\text{CH}_2$ und Salzsäure bei 100° . — Siedep.: 91° (bei 753,1 mm) (WYSCHNEGRADSKY, A. 199, 357). Spec. Gew. = 0,883 bei 0° (WÜRTZ, A. 129, 368).

Aus dem Destillationsprodukte des Erdpeches von PECHELBRONN isolirte LEBEL (Bl. 17, 3; 18, 166) zwei Amylene, von denen das eine (Isopropyläthylen?) sich schon in der Kälte mit HCl verband und ein bei $85\text{--}87^\circ$ siedendes Amylchlorid (Methylisopropylcarbinolchlorid?) lieferte. Das andere Amylen (Propyläthylen?) verband sich erst bei 95° mit HCl zu bei 95° siedendem Amylchlorid (Methylpropylcarbinolchlorid?).

3. Diäthylcarbinolchlorid $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CHCl}$. Siedep.: $103\text{--}105^\circ$. Spec. Gew. = 0,895 bei 0° ; = 0,895 bei 21° (WAGNER, SAYTZEW, A. 179, 321).

Tertiäres Dimethyläthylcarbinolchlorid $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}$. — *Bildung.* Dimethyläthylcarbinol (WYSCHNEGRADSKY, Z. 9, 156; A. 190, 336) oder Methylisopropylcarbinol (WINOGRADOW, A. 191, 131) und PCl_5 .

Siedep.: 86° ; spec. Gew. = 0,889 bei 0° ; = 0,870 bei 19° (WYSCHNEGRADSKY).

6. Hexylchloride $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{Cl}$.

Normales. Entsteht, neben wenig secundärem, beim Chloriren von Petroleum. Siedep.: $125\text{--}128^\circ$; spec. Gew. = 0,892 bei 16° (CAHOURS, J. 1863, 525). Siedep.: $125\text{--}128^\circ$ (LIEBEN, JANECEK, A. 187, 139). — Durch Chloriren geht es über in $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{Cl}_2$ (Siedep.: $180\text{--}184^\circ$; spec. Gew. = 1,087 bei 20°); $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{Cl}_3$ (Siedep.: $215\text{--}218^\circ$; spec. Gew. = 1,3 bei 21°); $\text{C}_6\text{H}_9\text{Cl}_4$ (Siedep.: $285\text{--}290^\circ$; spec. Gew. = 1,598 bei 20°) (CAHOURS, J. 1863, 525).

$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{Cl}$ aus Normal-Hexan giebt Hexylene, von denen sich eines schon in der Kälte mit HCl verbindet zu $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{Cl}$ (Siedep.: $116\text{--}118^\circ$). Das andere Hexylen verbindet sich mit HCl in der Hitze und bildet $\text{CH}_3\text{CHCl}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ (Siedep.: $122\text{--}124^\circ$) (MONTEGROSSI, A. 177, 305). — Durch Destillation des Erdpeches von PECHELBRONN entstehen zwei Hexylene, von denen das eine sich in der Kälte mit HCl verbindet zu $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{Cl}$ (Siedep.: $115\text{--}117^\circ$); das andere verbindet sich damit in der Wärme zu $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{Cl}$ (Siedep.: $122\text{--}124^\circ$) (LEBEL, B. 5, 216).

andäre. 1. $(\text{CH}_3)_3\text{CHCl.CH}_3$. — *Bildung.* Durch Chloriren von Normal-
SCHORLEMMER, A. 161, 272); durch Sättigen von secundärem Hexylalkohol (aus
mit HCl (ERLENMEYER, WANKLYN, J. 1864, 509). — Siedep.: 125—126° (SCH.).
in alkoholisch Chlorid $(\text{CH}_3)_3\text{C.CHCl.CH}_3$. Siedep.: 112,5—114,5°; spec. Gew.
bei 0°: = 0,8749 bei 25° (FRIEDEL, SILVA, J. 1873, 340).

tiäre. 1. Methyldiäthylcarbinolchlorid $\text{CH}_3.\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2.\text{Cl}$. Siedep.: 110°
ow. *BH.* 5, 24).

Dimethylpropylcarbinolchlorid $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{C}_3\text{H}_7)\text{Cl}$. Siedep.: 100° (BUTLEROW, 1872).

Dimethylisopropylcarbinolchlorid $\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$. — *Bildung.* Aus Isobutyläthylen $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ und Salzsäure (PAWLOW, *Z.* 10, 288; *A.* 196, 124). ρ : 112° (bei 749 mm). Spec. Gew. = 0,8966 bei 0°; = 0,8784 bei 19°. Erstarrt gemischt krystallinisch.

Propargyl giebt mit Chlor $C_6H_{13}Cl$ (Siedep.: 122° ; spec. Gew. = 0,8943 bei 14°);
 anwart von Jod entsteht $C_6H_{12}Cl_2$ (bei 166° schmelzende Krystalle) (SCHOR-
 . 4 144, 184). Nach SILVA (*B.* 6, 36; 7, 953) entstehen, bei Abwesenheit von
 Chloride $C_6H_{13}Cl$: primäres $(CH_3)_2CH.CH(CH_3).CH_2Cl$ (Siedep.: 124°) und ter-
 $(CH_3)_3C.CH(Cl)(CH_3)_2$ (Siedep.: 118°), und dann $C_6H_{12}Cl_2$ (siedet bei 160°).

ptylchloride $C_7H_{12}Cl$.

males. (Aus Oenanthylalkohol). Siedep.: 159,2° bei 750 mm. Spec. Gew. bei 16° (CROSS, A. 189, 3).

undäres $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CHClCH}_3$ und normales $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}_2\text{Cl}$ entstehen durch Verharren von Petroleumheptan (Siedep.: 98°). Das Gemenge der Chloride hat ein $w. = 0,890$ bei 0° (PELOUZE, CAHOURS, *J.* 1863, 528) und siedet bei $144\text{--}156^\circ$. Über glühenden Kalk geleitet, giebt Heptylene (Siedep.: $96\text{--}99^\circ$), von denen sich 1 HCl in der Kälte verbindet. Es resultirt ein bei $138\text{--}142^\circ$ siedendes, secundäres Chlorid (MORGAN, *A.* 177, 307; vergl. SCHORLEMMER, *A.* 136, 266). — Das Chlorid von Methylalkohol aus Ricinusöl siedet bei $168\text{--}170^\circ$ (CHAPMAN).

säure. 1. Das Chlorid des Pentamethyläthols $(CH_3)_5C(CH_2)_2Cl$ bildet amphorartig riechende Krystalle, die bei 136° schmelzen. Es giebt mit Silber-
solt einen Niederschlag von Chlorsilber.

1-ethylisoamylcarbinolchlorid $(\text{CH}_3)_2\text{CH}.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{CH}(\text{CH}_3)\text{Cl}$. Siedep.: 135 (ROHS, 4, 190, 312).

Petroleumheptan (Siedep.: 90°) giebt beim Chloriren $C_7H_{13}Cl$ (Siedep.: $144-158^{\circ}$) (ZIMMER, A. 166, 172). — 4. Aethylamyl giebt $C_7H_{15}Cl$ (Siedep.: $140-150^{\circ}$) (GRIML 166, 166) und $C_7H_{14}Cl$ (SCHORLEMMER, A. 129, 244).

ethylchloride C_2H_5Cl .

males. Aus Heracleumöl. Siedep.: 179,5—180,5°; spec. Gew. = 0,8802 bei 16° (d. 152. 4).

undäres $C_8H_{17}CH(CH_3)Cl$. — *Bildung*. Aus Methylhexylcarbinol.
bp.: 175° (BOUIS, A. 92, 398). — Hiermit ist identisch (?) das Chlorid aus Steinöl-
bp.: $168-172^\circ$; spec. Gew. = 0,895 bei 16° (PELOUZE, CAHOURS, J. 1863, 528;
MMER, A. 125, 112). — Das Chlorid aus Fuselöloctan siedet bei $162-167^\circ$
B. [1863] 5, 312).

tiäre. 1. Diäthylpropylcarbinolchlorid $(C_2H_5)_2CH(C_3H_7)Cl$. Siedep.: 155°
 nw. *Hl.* 3, 24)

Isodibutylchlorür $(\text{CH}_3)_2\text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$. — *Bildung.* Aus Diisobutylen *und* Salzsäure bei 100° (BUTLEROW, A. 189, 51). — Siedet nicht unzersetzt -17°; spec. Gew. = 0,890 bei 0°.

mylisopropyl giebt mit Chlor C_4H_9Cl . Siedep.: 165° ; spec. Gew. = 0,8834
Bei Gegenwart von Jod entsteht C_4H_9Cl . Siedep.: $170-180^\circ$ (SCHORLEMMER, 1891).

rylchloride $C_9H_{19}Cl$.

— **Petroleum.** Siedep.: 196°; spec. Gew. = 0,899 bei 16° (PELOUZE, CAHOURS, 52).

— Chlorid des Nonylalkohols, aus isovaleriansaurem Isoamyl und Natrium, 170–180° (LOURENÇO, AGUIAR, Z. 1870, 404).

10. Decylchloride $C_{10}H_{21}Cl$.

1. Durch Chloriren von Petroleumdecan. Siedep.: 200—204° (PELOUZE, C).
2. Aus Fuselöldecan entsteht $C_{10}H_{21}Cl$, siedet bei 190—200° (WÜRTZ, *B.* [186]).
3. Diamyl giebt ein bei 200° siedendes $C_{10}H_{21}Cl$ (SCHORLEMMER, *A.* 129, 2 isoamyl und PCl_5 geben $C_{10}H_{20}Cl_2$, Siedep.: 215—220°, und $C_{10}H_{18}Cl_4$, Siede 270° (WÜRTZ, *A.* 96, 368).
4. Das Chlorid des Isocaprinalkohols $C_{10}H_{21}Cl$ siedet bei 175—185° (*J.* 1864, 338).

11. Aus Petroleum-Kohlenwasserstoffen sind ferner dargestellt (CAHOURS):

| | |
|--------------------|--|
| $C_{11}H_{23}Cl$. | Siedep.: 220—224°. |
| $C_{12}H_{25}Cl$. | Siedep.: 242—245°; spec. Gew. = 0,933 bei 22°. |
| $C_{13}H_{27}Cl$. | Siedep.: 258—260°. |
| $C_{14}H_{29}Cl$. | Siedep.: 280°. |

12. Cetylchlorid $C_{16}H_{33}Cl$.

Siedet, unter Zersetzung, über 289°. Spec. Gew. = 0,8412 bei 12° (*Töt J.* 1860, 406).

13. Myricylchlorid $C_{30}H_{61}Cl$.

Scheidet sich aus Ligroïn in amorphen Flocken aus. Schmelzp.: 64,5° (*PIER A.* 183, 348).

2. Bromide.

Zur Darstellung der Bromide übergießt man (2 At.) rothen Phosphor mit Alkohol und gießt allmählich (5 At.) Brom hinzu. — Die Grenzkohlenwasserstoffe von Brom bei gewöhnlicher Temperatur nicht angegriffen. Erst beim Erhitzen geschmolzenen Rohr tritt Substitution ein. — Gegen Wasser verhalten sich die den Chloriden ähnlich.

1. Methylbromid CH_3Br .

Siedep.: 4,5° bei 757,6 mm; spec. Gew. = 1,732 bei 0°. Giebt mit Wasser Kälte ein krystallisiertes Hydrat $CH_3Br + 20H_2O$ (?) (*MERRILL, J. pr.* [2] 18, 29).

Methylenbromid CH_2Br_2 . — *Bildung.* Aus CH_3Br und Br bei 250° (*S. B.* 7, 507); durch Zugießen von Brom zu unter Wasser befindlichem Jodmethyle (*BUTLEROW, A.* 111, 251).

Flüssig, Siedep.: 80—82°; spec. Gew. = 2,0844 bei 11,5° (*STEINER*). — Gie Erhitzen mit 15—20 Thln. H_2O und überschüssigem Bleioxyd auf 150° Aethyl (*ELTEKOW, B.* 6, 558).

Bromoform $CHBr_3$. — *Bildung.* Nebenprodukt bei der Gewinnung von aus den Mutterlaugen der Salinen. Geht daraus in das käufliche Brom über (*MANN, A.* 95, 211). — Bei der Einwirkung von Brom auf eine alkalische Lösung Weingeist (*DUMAS, A.* 16, 165), Aepfelsäure oder Citronensäure (*CAHOURS, A.* 64, Aus Bromal und Kali (*LOEWIG, A.* 3, 295). — *Darstellung.* Kalkmilch wird gesättigt, Weingeist hinzugegossen und destillirt.

Flüssig. Erstarrt bei 2,5° (*THORPE, Soc.* 37, 201). Siedep.: 151,2° (cor.); $\rho = 2,83413$ bei 0° (gegen Wasser von 4°) (*THORPE*). Spec. Gew. = 2,775 bei 14,5° (*S. B.* 10, 194). Ausdehnungscoefficient: *THORPE*. — Mit alkoholischem Kali entsteht Ameisensäure, sondern CO und C_2H_4 . $CHBr_3 + 3KHO + C_2H_6O = CO + C_2H_4 + 3H_2O$. Nach dieser Gleichung müssten gleiche Volume CO und C_2H_4 erhalten es treten aber genau 3 Vol. CO auf 1 Vol. C_2H_4 auf (*HERMANN; LONG, A.* 19).

Bromkohlenstoff CBr_4 (*BOLAS, GROVES, Z.* 1870, 441; 1871, 432; *A.* 1 — *Bildung.* Aus Alkohol und Brom (*SCHÄFFER, B.* 4, 366); durch Erhitzen Bromoform oder Brompikrin mit $SbBr_5$ oder mit Bromjod auf 150°; durch Ueber eines Gemenges von $CHBr_3$ und Br_2 mit schwacher Kalilauge und Stehenlassen Sonne (*HABERMANN, A.* 167, 174). — Aus Jodkohlenstoff CJ_4 und Brom (*GUS A.* 172, 176). — *Darstellung.* 2 Thle. CS_2 , 3 Thle. Jod und 14 Thle. Brom w 2 Stunden lang auf 150° erhitzt (*B., G., A.* 156, 60).

Tafeln, schmilzt bei 92,5°; siedet fast unzersetzt bei 189,5°. Die alkoholische zersetzt sich beim Sieden unter Bildung von Aldehyd, HBr und Bromal. Alkohol

ali wirkt sofort ein, unter Bildung von Bromkalium und Kaliumcarbonat. Mit Natriumalgam und wässrigem Alkohol entstehen CHBr_3 , CH_2Br_2 . — Bei 350° zerfällt Brombenzolestoff langsam in Br , C_6Br_4 und endlich in Brombenzol C_6Br_6 (WAHL, B. 11, 2239).

Gemischtes Bromid CCl_3Br . — Entsteht beim Erhitzen von $\text{CCl}_3\text{SO}_2\text{Br}$ mit Benzol auf 100° (LÖW, Z. 1869, 624): $\text{CCl}_3\text{SO}_2\text{Br} = \text{CCl}_3\text{Br} + \text{SO}_2$; bei der Einwirkung von Brom auf Chloroform (PATERNO, J. 1871, 259; FRIEDEL, SILVA, Bl. 17, 538), oder auf trichloressigsäures Kalium bei 120° (HOFF, B. 10, 678).

Flüssigkeit von gleichem Geruch wie CCl_4 , Siedep.: $104,3^\circ$; spec. Gew. = 2,058 bei 0° ; = 2,017 bei $19,5^\circ$ (P.). Siedep.: $104,07^\circ$ (cor.); spec. Gew. = 2,05496 bei 0° (gegen Wasser von 4°); Ausdehnungscoefficient: THORPE, Soc. 37, 203.

2. Aethylbromid $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$. — Siedep.: $38,37^\circ$ (REGNAULT). Spec. Gew. = 1,4685 bei 35° . Fällt Silberlösung bei Siedehitze. Giebt mit Wasser bei 200° Aether ($\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$) KRYZOSOL. — Wirkt anästhetisch, wie Chloroform (RABUTEAU, B. 10, 95). — Beim Einwirken von Chlor in Bromäthyl entstehen zwei isomere Derivate $\text{C}_2\text{H}_4\text{ClBr}$ (Siedep.: $84,5^\circ$ und 106°), und daneben drei isomere Körper $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_2\text{Br}$ (Siedep.: 137° , 151° , $158-162^\circ$) (LACROIX, Bl. 29, 483).

Aethylenbromid. Bromäthyl und Brom auf $180-200^\circ$ erhitzt bilden: 1) Aethylenbromid $\text{CH}_2\text{Br.CH}_2\text{Br}$, 2) Bromäthyliden $\text{CH}_2\text{.CHBr}_2$, 3) $\text{CH}_2\text{Br.CHBr}_2$, 4) $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$. Normales siedet bei $208-211^\circ$ (TAWILDAROW, A. 176, 12). — Leitet man, um $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$ herzustellen, Bromdampf durch Alkohol, dem rother Phosphor zugegeben wurde, so tritt sogleich eine heftige Reaktion ein, und man erhält dann: $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br.Br}$ (Siedep.: 110°), $\text{C}_2\text{H}_3\text{Br}_2\text{Br}$ (Siedep.: 180°) und $\text{C}_2\text{H}_2\text{Br}_3\text{Br}$ (Siedep.: 195 bis 200°) (BERTRAND, FINOT, B. 34, 281).

Bromäthyliden $\text{CH}_2\text{.CHBr}_2$. — Siedep.: $114-115^\circ$; spec. Gew. = 2,129 bei 10° . Siedep.: $109-110^\circ$ bei 751 mm (DENZEL, A. 195, 202). — Es wird von alkoholischem Kaliumsulfhydrat nicht angegriffen (Unterschied und Trennung von Aethylenbromid). Giebt mit Ammoniak bei 140° Collidin. Beim Erhitzen mit Bleioxyd und Wasser auf 130° entstehen Aldehyd und HBr (T.). Bromäthyliden entsteht nicht bei der Einwirkung von PBr_3 auf Aldehyd, wohl aber von PCl_3Br_2 (PATERNO, PISATI, B. 5, 18). Es bildet sich gleichfalls beim Erhitzen von Bromäthyl $\text{CH}_3\text{:CHBr}$ mit schwacher HBr auf 100° (REBOUL, Z. 1870, 199).

3. Propylbromide $\text{C}_3\text{H}_7\text{Br}$.

Normales. Siedep.: $70,82^\circ$ (cor.); spec. Gew. = 1,388 bei 0° ; = 1,3577 bei 16° . Spec. Gew. = 1,3520 bei 20° (gegen Wasser von 4°) (BRÜHL, A. 203, 13). Giebt mit Propylenbromid $\text{CH}_3\text{.CHBr.CH}_2\text{Br}$ (LINNEMANN, A. 161, 43). — Geht beim Kochen in Bromaluminium in Isopropylbromid über (KEKULÉ, SCHRÖTTER, B. 12, 2279).

Secundäres ($\text{CH}_3\text{)}_2\text{CHBr}$. Siedep.: $60-63^\circ$; spec. Gew. = 1,320 bei 13° (LINNEMANN, A. 136, 37). Siedep.: $59-59,5^\circ$ bei 740 mm; spec. Gew. = 1,3097 bei 20° (gegen Wasser von 4°) (BRÜHL, A. 203, 13). — Entsteht auch aus Propylenbromid und HJ bei 20° (LINNEMANN, A. 161, 57) und beim Kochen von Normalpropylbromid mit AlBr_3 (KEKULÉ, SCHRÖTTER, B. 12, 2279).

4. Butylbromide $\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}$.

Primäres. 1. Normales. Siedep.: $99,88^\circ$ (cor.); spec. Gew. = 1,305 bei 0° ; = 1,299 bei 20° . Beim Erhitzen mit Brom auf 150° entsteht bei $166-167^\circ$ siedendes $\text{C}_4\text{H}_8\text{Br}_2 = \text{CH}_3\text{.CHBr.CH}_2\text{Br}$ (?) (LINNEMANN, A. 161, 199). — Wird beim Erhitzen mit jodigem Brom auf $240-260^\circ$ fast glatt in HBr und C_4Br_8 gespalten (MERZ, WEITH, B. 11, 244).

2. Isobutylbromid ($\text{CH}_3\text{)}_2\text{CH.CH}_2\text{Br}$. Siedep.: $92,33^\circ$ (cor.); spec. Gew. = 1,2038 bei 16° . Giebt mit Brom bei 150° $\text{C}_4\text{H}_8\text{Br}_2$, aber Isobutyljodid liefert mit Brom Isobutylbromid ($\text{CH}_3\text{)}_2\text{CHBr.CH}_2\text{Br}$ (LINNEMANN, A. 162, 34).

Tertiäres Butylbromid ($\text{CH}_3\text{)}_3\text{CBr}$ bildet sich beim Erhitzen von Isobutylbromid auf 240° (ELTZKOW, B. 8, 1244), indem Letzteres in C_4H_8 und HBr gespalten wird, die C_4H_8 in tertiärem Bromid vereinigen.

Butan und Brom geben bei 100° $\text{C}_4\text{H}_8\text{Br}_2$ (Siedep.: $155-162^\circ$) (CARIUS, A. 126, 215).

5. Amylbromide $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{Br}$.

Primäres. 1. Normales. Siedep.: $128,7^\circ$; spec. Gew. = 1,246 bei 0° (LIEBEN, B. 11, 170, 73).

2. Isoamylbromid $(\text{CH}_3)_2\text{CH}.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{Br}$. Siedep. $120,4^\circ$ bei 745 mm; $\text{spec. Gew.} = 1,2358$ bei 0° (BALBIANO, *J.* 1876, 348).

3. Actives Amylbromid. Siedep.: $117-120^\circ$; $\text{spec. Gew.} = 1,225$ bei 16° .

Secundäre. 1. $\text{CH}_3.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{CHBr}.\text{CH}_3$. Siedep.: 113° . Entsteht auch durch Erhitzen von Isoamylbromid auf 230° (ELTEKOW).

2. $\text{CH}_3.\text{CHBr}.\text{CH}(\text{CH}_3)_2$. Siedep. $115-116^\circ$ (WYSCHNEGRADSKY, *A.* 190, 357, 191).

Tertiäres $\text{CH}_3.\text{CH}_2.\text{CBr}(\text{CH}_3)_2$. Siedep.: $108-109^\circ$ (WYSCHNEGRADSKY).

6. Hexylbromide $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{Br}$.

Normales. (LIEBEN, JANECEK, *A.* 187, 137). Siedep. $155,5^\circ$ (cor.) bei 760 mm; $\text{spec. Gew.} = 1,1935$ bei 0° ; $= 1,1725$ bei 20° .

Gebromtes Hexylbromid $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{Br}_2$. — *Bildung.* Aus Normalhexan und Brom (PELOUZE, CAHOURS, *J.* 1862, 411). Siedep.: $210-212^\circ$.

Secundäres $\text{C}_4\text{H}_9.\text{CHBr}.\text{CH}_3$. — *Bildung.* Bei der Einwirkung von Brom auf siedendes Normalhexan (SCHORLEMMER, *A.* 188, 250). — Siedep.: $143-145^\circ$.

7. Heptylbromide $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{Br}$.

Normales (aus Önanthylalkohol). Siedep.: $178,5$ bei 750,6 mm. $\text{Spec. Gew.} = 1,116$ bei 16° (CROSS, *A.* 189, 3).

Secundäres $\text{C}_5\text{H}_{11}.\text{CHBr}.\text{CH}_3$. — *Bildung.* Beim Behandeln von Normalheptylbromid mit Brom bei Siedehitze (SCHORLEMMER, *A.* 188, 253). — Siedep.: $165-167^\circ$.

8. Octylbromide $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{Br}$.

Normales. Flüssig. Siedep.: $198-200^\circ$; $\text{spec. Gew.} = 1,116$ bei 16° (ZINCKE, *A.* 189, 3).

Secundäres $\text{C}_6\text{H}_{13}.\text{CH}(\text{CH}_3)\text{Br}$. *Bildung.* Aus Methylhexylcarbinol und Bromphosphor (BOUIS, *A. ch.* [3] 44, 130).

Siedep.: 191° (CHAPMAN, *J.* 1865, 514).

9. Hendekatylbromid $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{Br}$. Methylnonylcarbinolbromid $\text{C}_9\text{H}_{19}.\text{CH}(\text{CH}_3)\text{Br}$ zerfällt bei der Destillation in HBr und Undekatylen $\text{C}_{11}\text{H}_{22}$ (GIESECKE, *Z.* 1877, 100).

10. Cetyl bromid $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{Br}$. Schmelzp.: 15° (FRIDAU, *A.* 83, 15).

3. Jodide.

Man stellt die Jodide durch Erwärmen der Alkohole mit PJ , dar oder zweckmäßigerweise sättigt man die Alkohole kalt mit Jodwasserstoffgas und erwärmt hierauf im Wasserbad.

Die zwei- und mehratomigen Alkohole geben bei der Destillation mit überschüssiger Jodwasserstoffsäure stets ein secundäres Jodid. — Von Chlor und Brom werden die Jodide unter Abscheidung von Jod in Chloride oder Bromide übergeführt.

1. Methyljodid CH_3J . — *Darstellung.* Wie bei Jodäthyl.

Siedep.: 44° . $\text{Spec. Gew.} = 2,1992$ (bei 0°) (PIERRE, *A.* 56, 147); $= 2,267$ bei 16° . 1 Vol. löst sich in 125 Vol. Wasser von 15° (BARDY, BORDET, *A. ch.* [5] 16, 17). Setzt sich beim Erhitzen mit Weingeist auf 125° um in Jodäthyl und Methyljodid: $2\text{C}_2\text{H}_5\text{O} + \text{CH}_3\text{J} = \text{C}_2\text{H}_5\text{J} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ (BUSSE, KRAUT, *A.* 177, 272). Jodmethyl mit 15 Thln. Wasser auf 100° erhitzt zerfällt quantitativ in HJ und Methyljodid (NIEDERIST, *A.* 196, 530).

Methylenjodid CH_2J_2 . — *Bildung.* Aus Jodoform und Natriumalkoholat (BUTLEROW, *A. ch.* [3] 53, 313). Beim Erhitzen des Jodoforms für sich oder mit Jodwasserstoff (LIEBEN, *Z.* 1877, 100; MANN, *A.* 115, 267); aus Chloroform oder Jodoform und Jodwasserstoff (LIEBEN, *Z.* 1877, 100).

Darstellung. Man erhitzt 50 g CHJ_3 mit 200 g HJ (Siedep.: 127°) zum Kochen und trägt allmählich Stücke Phosphor ein, bis die Flüssigkeit sich nicht mehr bräunt. Man wieder CHJ_3 und Phosphor eingetragen u. s. f. (BAEYER, *B.* 5, 1095).

Gelbliche Flüssigkeit, siedet bei 180° unter theilweiser Zersetzung. Bildet Blätter, die bei $+4^\circ$ schmelzen. $\text{Spec. Gew.} = 3,342$ bei 5° . Mit Wasser und auf 100° erhitzt, entstehen Aethylen und Homologe (BUTLEROW, *A.* 120, 356).

Jodoform CHJ_3 . — *Bildung.* Entsteht aus Alkohol, Alkali und Jod (SCHORLEMMER, *A. ch.* [2], 22, 72; 25, 311; BOUCHARDAT, *A.* 22, 225). (Reaktion auf Weingeist).

ise aus Aceton, Aldehyd, Milchsäure u. s. w., d. h. aus Körpern, welche die $\text{H}_2\text{CO.C} \dots$, $\text{CH}_3\text{CH(OH).C} \dots$ enthalten (LIEBEN, A. Spl. 7, 218, 377).

Herstellung. 32 Thle. K_2CO_3 werden in 80 Thln. H_2O gelöst, 16 Thle. Weingeist zugegeben, auf 70° erwärmt und allmählich 1 Thl. Jod hinzugefügt. Nach völliger Lösung wird das CHJ_3 abfiltrirt und im Filtrat das Jodkalium durch 16 bis 24 Thle., 2–3 Thle. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ zerlegt. Man neutralisirt mit K_2CO_3 , fügt dann noch 32 Thle. 5 Thle. Weingeist und 6 Thle. Jod hinzu (ROTHER, J. 1874, 317).

Die Blättchen, aus 6seitigen, hexagonalen Tafeln bestehend (RAMMELSBERG, J. 1857, 431). Schmelzp.: 119° . Verflüchtigt sich leicht mit den Wasserdämpfen. Giebt mit Natriumalkoholat: Methylenjodid, Aethylmilchsäure und Akrylsäure (A. 114, 204). — Jodoform und PCl_5 bilden Chloroform: $2\text{CHJ}_3 + 3\text{PCl}_5 \rightarrow 2\text{CHCl}_3 + 3\text{PCl}_2 + 6\text{J}$.

Aluminiumjodid AlJ_3 . — *Bildung.* Aus CCl_4 und AlJ_3 (GUSTAVSON, Z. 6, 109; A. 172, 173). rothe, reguläre Oktaëder. Spec. Gew. = 4,32 bei 20° . Zersetzt sich beim Erhitzen in Luft. Durch HJ , oder beim Kochen mit Wasser, entsteht Jodoform.

Echte Jodide. — a) CHCl_2J . *Bildung.* Aus Jodoform und Sublimat oder PCl_5 (SHAUFFEN, J. 1856, 576). — Flüssig, siedet bei 131° ; spec. Gew. = 2,454 bei 0° (A. 126, 239). — b) CHBr_2J . *Bildung.* Aus Jodoform und Brom (SERULLAS, A. 126, 239). — Flüssig, erstarrt bei 0° zu Krystallen, die bei über $+6^\circ$ schmelzen.

Äthyljodid $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$. — *Darstellung.* Man übergießt 1 Thl. rothen Phosphor mit Weingeist (90 %) und trägt allmählich 10 Thle. Jod ein (BEILSTEIN, A. 126, 250).

Siedep.: $72,34^\circ$, spec. Gew. = 1,9444 bei $14,5^\circ$ (LINNEMANN, A. 160, 204). Lösung schon in der Kälte. Sehr geeignet zu doppelten Umsetzungen mit Metallen, Ammoniak etc. Durch Brom wird sofort Jod ausgeschieden und Äthyljodid bildet. Chlorjod bildet Chloräthyl und Jod: $\text{C}_2\text{H}_5\text{J} + \text{ClJ} = \text{C}_2\text{H}_5\text{Cl} + \text{J}_2$, ohne Wirkung auf Jodäthyl, aber Chloräthyl setzt sich mit HJ leicht um und HCl (LIEBEN, Z. 1868, 712). — Bei überschüssigem HJ entsteht (bei 150°) $\text{H}_2\text{J} + \text{HJ} = \text{C}_2\text{H}_6 + \text{J}_2$. — Silber entzieht Jod und bildet Butan (Diäthyl) $2\text{Ag} = \text{C}_4\text{H}_{10} + 2\text{AgJ}$. — Jodäthyl, mit Wasser auf 150° erhitzt, bildet Aether (REYNOSO, J. 1856, 567).

Äthylidenjodid CH_2CHJ_2 . — *Bildung.* Aus Chloräthyliden und Jodaluminium (GUSTAVSON, A. 164; B. 7, 731); durch Vereinigung von Acetylen $\text{CH}:\text{CH}$ mit 2HJ (BERTHELOT, A. 122; SEMENOW, Z. 1865, 725); aus Bromäthyliden CH_2CHBr und HJ (B. 7, 823).

— 179° siedende Flüssigkeit; spec. Gew. = 2,84 bei 0° . Zerfällt mit alkoholischer HJ und $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$.

Äthyljodide $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$. Normales. Siedep.: $102,2^\circ$ (cor.); spec. Gew. = 1,784 bei 2° bei 16° (LINNEMANN, A. 160, 240; — Siedep.: $101,7^\circ$ bei 740,9 mm; spec. Gew. = 1,427 bei 20° (gegen Wasser von 4°) (BRÜHL, A. 203, 15). — Siedep., Dichtedruck: BROWN, J. 1877, 22).

Äthyläther $(\text{CH}_3)_2\text{CHJ}$. Bei der Destillation von Propylenglykol $\text{CH}_3\text{CH(OH).CH}_2\text{OH}$ (FRTZ, A. Spl. 1, 381), oder Glycerin (ERLENMEYER, A. 126, 305; 139, 211) mit Jodwasserstoffsäure; aus Jodäthyl und HJ (SIMPSON, A. 129, 127); — durch Reaction von Propylen C_3H_6 mit HJ (BERTHELOT, A. 104, 184; ERLENMEYER, A. 139, 211; BROW, A. 145, 275); — aus Propylenchlorojodid $\text{C}_3\text{H}_7\text{ClJ}$ und HJ (SOROKIN, A. 145, 275).

Herstellung. 300 g Jod, 200 g Glycerin (spec. Gew. = 1,25) und 160 g Wasser werden mit 55 g weissen Phosphor versetzt. Man destillirt hierauf, so lange als noch ölige Dämpfe übergehen. Das Destillat wird zurückgegossen und abermals destillirt. Das nun mit Wasser gewaschene Oel wird mit CaCl_2 entwässert und rektificirt. Man lässt es mit Jodwasserstoffsäure und lässt über Nacht stehen (MARKOWNIKOW, A. 138, 364). Siedep.: $49,5^\circ$ (cor.); spec. Gew. = 1,7109 bei 15° (LINNEMANN, A. 161, 50). — Siedep.: bei 737,2 mm; spec. Gew. = 1,7033 bei 20° (gegen Wasser von 4°) (BRÜHL, A. 203, 15). — (Siedep., Dichte und Dampfspannung: BROWN, J. 1877, 22). — Zerfällt mit 15 Thln. Wasser im Rohr auf 100° leicht in HJ und Isopropylalkohol.

Äthyljodide $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$.

Normales. 1. Normales $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{J}$. Siedep.: $129,8^\circ$ (cor.); spec. Gew. = 1,5909 bei 16° (LINNEMANN, A. 161, 196). — Siedep.: $130,4 - 131,4^\circ$

bei 745,4 mm; spec. Gew. = 1,6166 bei 20° (gegen Wasser von 4°) (BRÜHL, A. 203, 22). — Zerfällt mit JCl_3 bei 250° glatt in Perchloräthan. $\text{C}_4\text{H}_9\text{J} + 22\text{Cl} = 2\text{C}_2\text{Cl}_4 + 9\text{HCl} + \text{ClJ}$ (KRAFFT, B. 10, 805).

2. Isobutyljodür $(\text{CH}_3)_2\text{CH}.\text{CH}_2\text{J}$. Siedep.: 120,0° (cor); spec. Gew. = 1,6401 bei 0°; = 1,6081 bei 19,5° (LINNEMANN, A. 160, 240; 192, 69). — Siedep.: 119,4—120° bei 745,4 mm; spec. Gew. = 1,6056 bei 20° (gegen Wasser von 4°) (BRÜHL, A. 203, 22).

Secundäres $\text{C}_2\text{H}_5.\text{CH}(\text{CH}_3)\text{J}$. — *Bildung.* Aus Erythrit $\text{C}_4\text{H}_8(\text{OH})_2$ und HJ (LUYNES, Bl. 2, 3); aus Aethylchloräther $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{OC}_2\text{H}_5$ und HJ bei 140° (LANGE, A. 150, 96); aus Normalbutylen und HJ (WÜRTZ, A. 152, 23).

Siedep.: 117—118° (LUYNES), 119—120° (LIEBEN); spec. Gew. = 1,6263 bei 0°; = 1,5952 bei 20°; = 1,5787 bei 30° (gegen Wasser von 0°) (LIEBEN); 1,632 bei 0°; = 1,6056 bei 20° (LUYNES).

Tertiäres $(\text{CH}_3)_3\text{CJ}$. Siedet nicht unzersetzt bei 98—99°. Zerfällt leicht (durch Silberoxyd, Kali, Erhitzen mit Zink und Wasser) in HJ und Isobutylen (BUTLER, Z. 1867, 362). — Mit ZnO in Berührung entsteht Isotributylen C_4H_8 . — Setzt sich in Wasser schon in der Kälte um in HJ und Trimethylcarbinol $\text{C}_4\text{H}_9(\text{OH})$.

5. Amyljodide $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{J}$.

Primäre. 1. Normales $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3.\text{CH}_2\text{J}$. Siedep.: 155,4° bei 739,3 mm (cor); spec. Gew. = 1,5435 bei 0°; = 1,5174 bei 20°; = 1,4961 bei 40° (LIEBEN, ROSSI, A. 159, 22).

2. Isoamyljodid $(\text{CH}_3)_2\text{CH}.\text{CH}_2.\text{CH}_2\text{J}$. Siedep.: 148,2° (cor); spec. Gew. = 1,4734 bei 0°; = 1,4387 bei 22,3° (KOPP, A. 95, 345); 1,5087 bei 15,8° (MENDELEJEV, J. 1860, 14734 bei 20° (HAGEN, P. 123, 595).

3. Actives Amyljodür $\text{CH}_3\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5).\text{CH}_2\text{J}$ (?). Siedep.: 144—145°; spec. Gew. = 1,54 bei 15° (LEBEL, Bl. 25, 545).

Secundäre. 1. Methylpropylcarbinoljodür $\text{CH}_3.\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5).\text{J}$. Siedep.: 144—145°; spec. Gew. = 1,539 bei 0° (WAGNER, SAYTZEV, A. 179, 318); = 1,5219 bei 20° (WÜRTZ, A. 148, 132).

2. Methylisopropylcarbinoljodür $\text{CH}_3.\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5).\text{J}$. — *Bildung.* Aus Isopropyläthylen C_5H_{10} und HJ (WYSCHNEGRADSKY, Ж. 9, 199; A. 190, 356). — Siedep.: 137—139°. Geht beim Behandeln mit Bleioxyd und Wasser in Dimethyläthylcarbinol über.

3. Diäthylcarbinoljodür $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CH}.\text{J}$. Siedep.: 145—146°; spec. Gew. = 1,501 bei 0°; = 1,501 bei 20° (WAGNER, SAYTZEV, A. 179, 317).

Tertiäres. Dimethylcarbinoljodür $(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)\text{J}$. *Bildung.* Aus Dimethyläthylcarbinol und HJ (WYSCHNEGRADSKY, Ж. 9, 156; A. 190, 337); beim Erwärmen von Methylisopropylcarbinoljodür mit HJ (WINOGRADOW, A. 191, 131).

Siedep.: 127—128° bei 737,8 mm; spec. Gew. = 1,524 bei 0°; = 1,497 bei 20° (WYSCHNEGRADSKY).

6. Hexyljodide $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{J}$.

Normales $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4.\text{CH}_2\text{J}$. — *Darstellung.* Aus normalem Hexylalkohol und HJ (Siedep.: 179,5°; spec. Gew. = 1,4115 bei 17,5° (FRANCHIMONT, ZINCKE, A. 163, 163). Siedep.: 181,4° (cor.) bei 746,8 mm; spec. Gew. = 1,4607 bei 0°; = 1,4363 bei 20° (LANGE, JANECEK, A. 187, 138). — Hexylalkohol (aus Petroleumhexan) gab ein Jodür, welches bei 172—175° siedete und ein spec. Gew. = 1,431 bei 19° hatte (PELOUZE, CAHOURS, 1863, 526).

Secundäre. 1. $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3.\text{CHJ}.\text{CH}_3$. — *Bildung.* Aus Mannit oder Dulcit (WANKLYN, ERLÉNMEYER, J. 1861, 731; 1862, 480) und HJ ; — aus Hexylen (gebildet durch Zerlegen von zweifach-jodwasserstoffsäurem Diallyl mit Natrium) und HJ (WANKLYN, A. 132, 306); — aus Diallyloxyd $(\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{O}$ (Siedep.: 93°) und HJ bei 100° (JANECEK, J. 1870, 449).

Darstellung. Man destillirt 24 g Mannit mit 300 ccm Jodwasserstoffsäure (Siedep.: 120°) im raschen Kohlensäurestrom (ERLÉNMEYER, WANKLYN, A. 135, 130). — Man übergießt 90 g mit Jod 86 ccm Wasser, fügt allmählich 20 Thle. weißen Phosphor und dann noch 10 g rothen Phosphor hinzu, verdrängt die Luft durch CO_2 , erwärmt gelinde und trägt abwechselnd 50 g Mannit und 10 Thle. rothen Phosphor hinzu. Der Phosphor muss stets im Ueberschuss gehalten werden. Zuletzt wird im CO_2 -Strome abdestillirt. — Die übergelassene Jodwasserstoffsäure gießt man von Zeit zu Zeit in die Retorte zurück (HECHT, A. 165, 148).

Siedep.: 167° (i. D.) bei 721,3 mm; spec. Gew. = 1,4526 bei 0° (HECHT). — Geht beim Erhitzen mit Chlorjod auf 240° Perchlorbenzol C_6Cl_6 , neben CCl_4 , C_2Cl_6 und C_2Cl_4 über.

. B. 9, 1085). — Wird vom Chromsäuregemisch zu Essigsäure und Buttersäure HECHT, B. 11, 1421). — Zerfällt bei anhaltendem Kochen mit 45 Thln. Wasser secundären Hexylalkohol und etwas Hexylen (NIEDERIST, B. 196, 351).

Isopropylpseudobutylcarbinoljodür $(\text{CH}_3)_3\text{C}.\text{CH}(\text{CH}_3)\text{J}$. — *Bildung*. Aus Isopropylalkohol mit PJ_2 (FRIEDEL, SILVA, J. 1873, 339).

ep.: 140—144°; spec. Gew. = 1,4739 bei 0°; = 1,4420 bei 25°. Zerfällt bei Distillation mit Wasser zum Theil in HJ und Hexylen C_6H_{12} (Siedep.: 70°).

Isopropylpropylcarbinol $\text{C}_3\text{H}_7.\text{CH}(\text{C}_3\text{H}_7)\text{J}$. — *Bildung*. Aus Aethylpropylcarbinol mit HJ (OECHSNER, Bl. 25, 9). — Siedep.: 164—166°.

Hexyljodid aus Dichloräther (resp. Diäthyläthyläther $\text{C}_2\text{H}_5(\text{C}_2\text{H}_5)_2.\text{OC}_2\text{H}_5$ etc.) bei 100° bei 70 mm (LIEBEN, A. 178, 18).

Hexylen aus Fuselöl verbindet sich mit HJ zu einem Hexyljodid, das gegen Wasser unempfindlich ist (WÜRTZ, A. 128, 228).

Isomere. 1. Dimethylpropylcarbinoljodid $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{C}_3\text{H}_7)\text{J}$. — *Bildung*. Aus Isopropylcarbinol oder Dimethyläthyläthylen $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)$ und HJ (JANSEN, A. 195, 254). — Siedep.: 142°.

Dimethylisopropylcarbinoljodür $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{C}_3\text{H}_7)\text{J}$. — *Bildung*. Aus Tetraäthylen und HJ (PAWLOW, Z. 10, 288; A. 196, 125). — Erstarrt in der Kälte zu einer Masse. Spec. Gew. = 1,3939 bei 0°; = 1,3725 bei 19°.

Isopropyljodide $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{J}$.

Isomeres $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5.\text{CH}_2\text{J}$. — 1. Aus Önanthylalkohol (CROSS, A. 189, 4). — *Darstellung*. Jourdan, A. 200, 104.

ep.: 201° bei 754,8 mm. Spec. Gew. = 1,346 bei 16° (C.)

2. Aus Heptylalkohol [aus dem Heptan (Siedep.: 98°) des Steinöles].

ep.: 190° (SCHORLEMMER, A. 127, 316).

Isomere. 1. Dipropylcarbinoljodür $(\text{CH}_3.\text{CH}_2.\text{CH}_2)_2.\text{CHJ}$. — *Bildung*. Aus Isopropylcarbinol (aus Butyron dargestellt) mit HJ (FRIEDEL, J. 1869, 514). — Siedep.: 185°.

Isopropylisopropylcarbinoljodür $\text{CH}_3.\text{CH}(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{J}$. — Siedet nicht unzersetzt bei 150° (ROHN, A. 190, 313).

2. Heptylen (aus Petroleumheptan) verbindet sich mit HJ zu einem bei 170° siedenden Jodür (SCHORLEMMER, A. 127, 318).

Isomeres. Dimethylpseudobutylcarbinoljodür $(\text{CH}_3)_2\text{C}.\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{J}$. — *Bildung*. Aus Pentamethyläthol und HJ (BUTLEROW, A. 177, 184). — Camphorähnliche Schmelzp.: 140—142°. Giebt mit alkoholischem Kali Heptylen.

Isopropyljodide $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{J}$.

Isomeres $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6.\text{CH}_2\text{J}$. — *Darstellung*. Aus Normaloctylalkohol und HJ (MÖSELER, A. 185, 55).

ep.: 220—222°. Spec. Gew. = 1,338 bei 16° (ZINCKE, A. 152, 5).

Isomere. 1. Methylhexylcarbinoljodür $\text{CH}_3.\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_{13})\text{J}$. — Siedep.: 210°. Spec. Gew. = 1,310 bei 16° (BOUIS, J. 1855, 326).

2. Caprylen C_8H_{16} und HJ. — Siedet bei 120° im Vacuum. Spec. Gew. = 1,33 (LERMONT, Z. 1868, 492).

Isomeres. Isodibutyljodür $(\text{CH}_3)_2\text{C}.\text{CH}_2.\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{J}$. Aus Diisobutylene und HJ (BUTLEROW, A. 189, 52).

Isopropyljodid $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{J}$ bildet blättrige Krystalle, die bei 22° schmelzen (FRIDAU, A. 83, 22).

Isopropyljodid $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{J}$. Blättchen, Schmelzp.: 69,5° (PIEVERLING, A. 189, 347).

4. Fluoride.

Isopropylfluorid CH_3Fl . Gas, das beim Erwärmen von $\text{CH}_3.\text{K}.\text{SO}_4$ mit KFl entweicht. Es lässt sich nicht an; 100 Vol. Wasser lösen bei 15° 166 Vol. CH_3Fl (DUMAS, PELIGRE, A. 15, 59).

Isopropylfluorid $\text{C}_3\text{H}_7\text{Fl}$. Gas. Entsteht beim Erwärmen von $\text{C}_3\text{H}_7.\text{K}.\text{SO}_4$ mit KFl.HFl (DUMAS, A. 92, 247).

5. Cyanide (s. Säurenitrile).

Cyanoform $\text{CH}(\text{CN})_3$. (FAIRLEY, *A. Spl.* 3. 373; PFANKUCH, *J. pr.* [2], 4, *Bildung*. Aus CHCl_3 , KCy und Alkohol bei 130° . — Kleine Nadeln, HCl in NH_3 und die dreibasische Methintricarbonsäure $\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})_3$. $2\text{CH}(\text{CN})_3 \cdot 3\text{HgJ}_2$ entsteht beim Erhitzen von CHJ_3 mit HgCy_2 und Alkohol und krystallisirt in Nadeln. Beim Behandeln mit $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ wird daraus $\text{CH}(\text{CN})_3$ gebildet, das in zerfließlichen Würfeln krystallisirt.

CLAUS (*B.* 9, 225) vermochte diese Körper nicht zu erhalten.

6. Ueberchlorsäureäther.

Ueberchlorsäureäthyläther $\text{C}_2\text{H}_5\text{ClO}_4$. — *Darstellung*. Durch Destillation von perchlorat mit ätherschwefelsaurem Baryum. — Oel, zersetzt sich im trocknen Zustand schon beim Uebergießen, aus einem Gefäß in ein anderes, mit heftiger Explosion; in einer Schicht Wasser lässt es sich destilliren und siedet dann bei 74° (ROSCOE, *A.* 1838, 100).

7. Salpetersäureäther.

Da freie Salpetersäure auf die Alkohole oxydirend einwirkt, so können die Salpetersäureäther nur unter gewissen Bedingungen erhalten werden. CHAPMAN, SMITH, (*Z.* 1869, 433) lassen die Alkohole in ein durch Eis gekühltes Gemisch von 1 Vol. HNO_3 (spec. Gew. = 1,36) und 3 Vol. concentrirte H_2SO_4 eintropfen. CHAMPION (*J.* 1874, 315) lässt die Aetherschwefelsäuren mit einem Gemenge von 1 Thl. HNO_3 und 2—3 Thl. H_2SO_4 — Ueber den Siedepunkt erhitzt, zersetzen sich die Salpeteräther unter Explosion.

Verhalten salpetersaurer Aether: CHAPMAN, SMITH, *Z.* 1869, 431.

1. Salpetersäuremethylläther CH_3NO_3 .

Darstellung. 200 ccm reiner Holzgeist werden mit 40 g salpetersaurem Harnstoff und 150 ccm reiner Salpetersäure (1,31) bis auf $\frac{1}{3}$ abdestillirt. Zum Rückstande werden 170 ccm CH_4O und 130 ccm HNO_3 destillirt wieder ab und giebt endlich noch 100 ccm CH_4O , 110 ccm HNO_3 und 10 g salpetersauren Harnstoff zum Rückstande und 100 ccm CH_4O (LEA, *J.* 1862, 387).

Bei 66° siedende Flüssigkeit, spec. Gew. = 1,182 bei 20° (DUMAS, PELIGOT, *A.* 1828, 100). Bildet mit festem Kali Methylläther $(\text{CH}_3)_2\text{O}$ (BERTHELOT, *A.* 113. 80). Salpetersäuremethylläther wird in der Farbenindustrie anstatt des Jodmethyls benutzt. Er zersetzt sich durch Erhitzen und durch Schlag. Mit dem 2- bis 3fachen Gewicht Holzgeist explodirt er nicht.

2. Salpetersäureäthyläther (Salpeteräther) $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_3$.

Darstellung. 400 g reine HNO_3 (spec. Gew. = 1,40, und vorher mit $\frac{1}{3}$ Wasser verdünnt) wichtet an salpetersaurem Harnstoff aufgekocht) werden mit 300 g absolutem Alkohol und 100 g salpetersaurem Harnstoff zur Hälfte abdestillirt. Man lässt dann ein C. 400 g HNO_3 und 300 g Alkohol in dem Maße in die Retorte tropfen, als der Inhalt abdestillirt (LOSSEN, *A. Spl.* 6, 220. — Vgl. BERTONI, *J.* 1876, 333).

Flüssig, siedet bei $86,3^\circ$ bei 728,4 mm. Spec. Gew. = 1,1322 bei 0° ; bei $15,5^\circ$ (KOPP, *A.* 98, 367). Bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure bildet Hydroxylamin und andere Basen (LOSSEN). Schwefelwasserstoff bildet Mercaptoäther $\text{NO}_3 + 5\text{H}_2\text{S} = \text{C}_2\text{H}_5\text{SH} + \text{NH}_3 + 3\text{H}_2\text{O} + \text{S}_4$ (E. Kopp, *A.* 64, 320).

Bei der Destillation von äthylschwefelsaurem Calcium mit Salpeter entsteht freier Salpeteräther, sondern eine Verbindung desselben mit Aldehyd.

3. Salpetersäureisopropyläther $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_3$. Siedep.: $101-102^\circ$; spec. Gew. = 1,1322 bei 0° (SILVA, *A.* 154, 256).

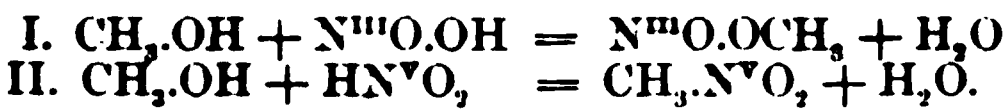
4. Salpetersäureisobutyläther $\text{C}_4\text{H}_9\text{NO}_3$. Siedep.: 123° ; spec. Gew. = 1,1322 (CHAPMAN, SMITH, *Z.* 1869, 433).

5. Salpetersäureisoamyläther $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NO}_3$. Siedep.: $147-148^\circ$; spec. Gew. = 1,1322 bei $7,5^\circ$ (CHAPMAN, SMITH, *Z.* 1868, 174). Siedep.: 130° (WÜRTZ, *A.* 93, 120).

6. Salpetersäurecetyläther $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{NO}_3$. Oelige Flüssigkeit; erstarrt bei -10° ; spec. Gew. = 0,91 (CHAMPION, *Z.* 1871, 469).

8. Salpetrigsäureäther und Nitrocarbüre $C_nH_{2n+1}NO_2$.

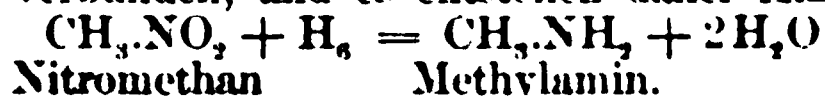
Die Vereinigung der salpetrigen Säure mit Alkoholen, nach der Gleichung $C_nH_{2n+1}.OH + NO_2 = C_nH_{2n+1}NO_2 + H_2O$, kann in zweierlei Art erfolgen. Entweder lagert sich NO_2 -Gruppe vermittelt des Sauerstoffes oder vermittelt des Stickstoffes an Alkyl C_nH_{2n+1} .



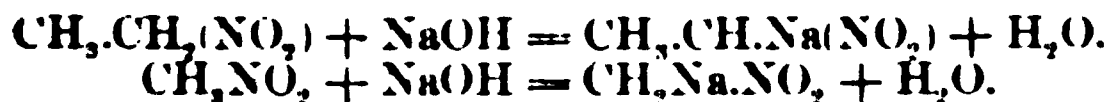
Verbindungen der ersteren Art sind die wahren Salpetrigsäureäther. Sie entstehen ausschließlich bei der Einwirkung von freier salpetriger Säure auf Alkohole. Es leicht flüchtige, aromatisch riechende Flüssigkeiten, die sich nicht mit Alkalien versetzen, sondern von ihnen verseift werden, und welche bei Reduktionen (z. B. mit Zinn Salzsäure) allen Stickstoff in der Form von NH_3 oder Hydroxylamin ausgeben. Vgl. der salpetrigsauren Aether: CHAPMAN, SMITH, Z. 1868, 172.

Diejenigen Verbindungen, in welchen der Stickstoff der NO_2 -Gruppe am Alkyl — die Nitrocarbüre — werden bei der Wechselwirkung von Silbernitrit und Alkoholen erhalten. Dabei ist aber die Natur des Jodürs von wesentlichem Einflusse auf den Verlauf der Reaktion. Jodmethyl und $AgNO_2$ liefern ausschließlich Nitromethan; mit Jodäthyl entsteht außer Nitroäthan auch noch Salpetrigsäureäthyläther, dasselbe findet bei den nächsten Homologen des Jodäthyls statt. Tertiäres Jodäthyl giebt aber wesentlich Salpetrigsäureäther und nur sehr wenig Nitrobutan. Eine Anlagerung des Jodürs in C_nH_{2n} und HJ bei diesen Reaktionen anzunehmen, sowie eine folgende Anlagerung von HNO_2 an C_nH_{2n} (TSCHERNIAK, A. 180, 157), ist unscheinlich. Dann dürfte nämlich aus Jodpropyl (und $AgNO_2$) nur Isopropylnitrit entstehen, weil bei der Addition von Säuren an die Homologen des Äthylens stets Aether secundären (oder tertiären) Alkoholen resultiren. Im vorliegenden Falle erhält man Propylnitrit und Nitropropan (MEYER, FORSTER, B. 9, 529).

Die Nitrocarbüre sind Flüssigkeiten mit bedeutend höherem (um 80—90°) Siedepunkte, als isomeren Nitrite. Beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure bleibt der Stickstoff dem Kohlenstoff verbunden, und es entstehen daher Alkoholbasen.

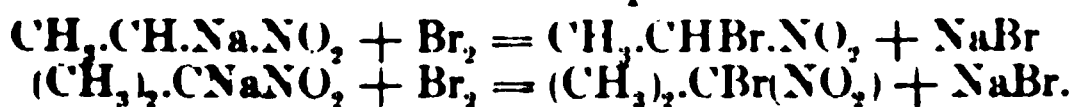


Die Nitrogruppe verhält sich in den Nitrocarbüren wie ein stark saures Radikal, so dass neben ihr befindliche Wasserstoff leicht durch Metalle — aber auch durch Haloide ersetzt werden kann. Merkwürdigerweise kann aber nie mehr als ein Atom Wasserstoff auf einmal ersetzt werden. Besonders leicht erfolgt die Vertretung durch Natriummetall, weil die entstehenden Natriumsalze in Alkohol wenig löslich sind und daher ausfallen.



Primäre $R.CH_2(NO_2)$ und secundäre $RR_1CH(NO_2)$ Nitrocarbüre enthalten verdrängten Wasserstoff. In den tertiären Nitrocarbüren $R_3C(NO_2)$ enthält aber der mit Nitrogruppe verbundene Kohlenstoff keinen Wasserstoff und diese Körper sind daher unlöslich in Alkalien und nicht mit Basen verbindbar.

Durch Behandeln der Alkalisalze mit Chlor oder Brom treten Haloide an die Stelle des Natriums, und es entstehen neue Substitutionsprodukte der Nitrocarbüre.



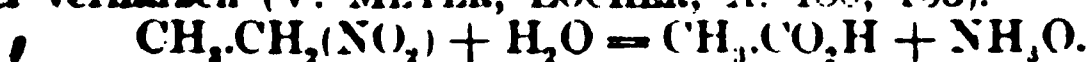
aus einem secundären Nitrocarbür entsteht auf diese Weise ein indifferentes Substitutionsprodukt. Das Substitutionsprodukt des primären Nitrocarbürs ist aber eine starke Säure, die leicht mit Basen verbindet:



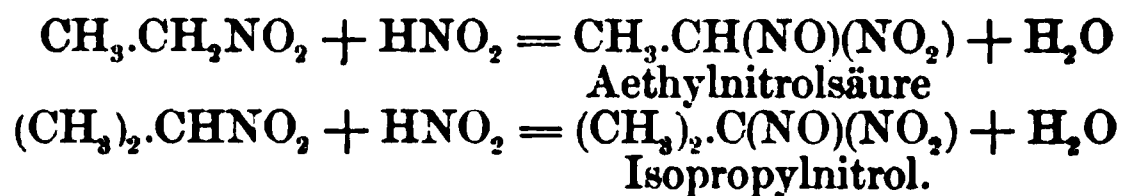
aus dem Metallsalze können durch Chlor und Brom abermals neue Derivate $Br_2.NO_2$ u. s. w.) dargestellt werden.

ein primäres Nitrocarbür liefert demnach, bei abwechselndem Behandeln mit Brom abgelaugt, zwei Bromnitroderivate, von denen das Monobromderivat saure Eigenschaften besitzt, das Dibromderivat aber indifferent ist. Ein secundäres Nitrocarbür liefert nur ein indifferentes Monobromderivat. Tertiäre Nitrocarbüre geben überhaupt kein Bromderivat.

Beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 140° zerfallen die primären Nitrocarbüre glatt in Hydroxylamin und eine Fettsäure, während die secundären Nitrocarbüre hierbei verharzen (V. MEYER, LOCHER, A. 180, 163).



Salpetrige Säure wirkt, in statu nascendi, ein zweites Mal auf primäre und sekundäre Nitrocarbure ein und erzeugt Nitroso- oder Nitrolderivate. Dieselben sind wiederum entweder den Charakter einer Säure oder sind indifferent, je nachdem sie einem primären oder sekundären Nitrocarbure entstanden sind.

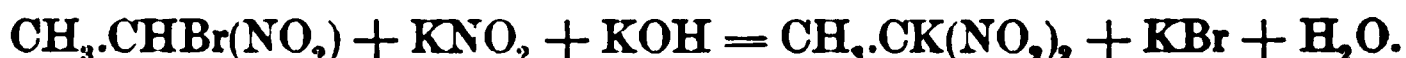


Die Nitrolsäuren bilden sich auch bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf Dibromnitrocarbure. $\text{CH}_3\text{CBr}_2(\text{NO}_2) + \text{NH}_2\text{OH} = \text{CH}_3\text{CH}(\text{NO})(\text{NO}_2) + 2\text{HBr}$. Nitrolsäuren sind meist fest und lösen sich in Alkalien mit rother Farbe (charakteristische Reaktion). Ihre Salze sind wenig beständig. Concentrirte Schwefelsäure zerlegt die Nitrolsäuren in Stickoxydul und eine Fettsäure.



Die Nitrole $\text{R}_2\text{C}(\text{NO})(\text{NO}_2)$ sind ebenfalls fest; beim Erhitzen schmelzen sie in einer blauen Flüssigkeit (charakteristisch).

Lässt man nicht freie salpetrige Säure auf die Nitrocarbure einwirken, sondern handelt man Bromnitrocarbure mit Kaliumnitrit und Kalilauge, so resultiren Dinitrocarbure

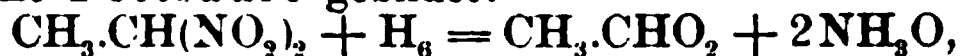


Dieselben Körper entstehen durch Oxydation der Nitrolkörper mit CrO_3 , in saurer Lösung:



und durch Oxydation von Ketonen $(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})_2\text{CO}$ mit Salpetersäure. Diäthylketon $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CO}$ giebt hierbei Dinitroäthan $\text{C}_2\text{H}_4(\text{NO}_2)_2$, Dipropylketon $(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{CO}$ Dinitropropan $\text{C}_3\text{H}_6(\text{NO}_2)_2$ u. s. f. Natürlich hat ein Dinitrocarbure $\text{R}.\text{CH}(\text{NO}_2)_2$ saure Eigenschaften, während ein Dinitroderivat, das keinen Wasserstoff neben den Nitrogruppen enthält, z. B. $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{NO}_2)_2$, ein indifferenten Körper ist.

Bei der Reduktion eines sauren Dinitrocarburs (mit Zinn und Salzsäure) wird Hydroxylamin und eine Fettsäure gebildet:



während ein neutrales Dinitrocarbure hierbei Hydroxylamin und ein Keton liefert



Diagnose der Alkohole. Das charakteristische Verhalten der Nitrocarbure constatirt, durch einige leicht anzustellende Reaktionen, die nur wenig Material erfordern, die Constitution eines Alkohols festzustellen. Man destillirt das Jodür des Alkohols über Silbernitrit und versetzt das Destillat mit Kaliumnitrit und Kalilauge. Tritt auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure eine Rothfärbung ein, so stammt das Jodür von einem primären Alkohol ab. Tritt Blaufärbung ein, so hat man das Jodür eines sekundären Alkohols vor sich. Das Ausbleiben irgend einer Färbung deutet auf einen tertiären Alkohol an. Zum Versuch genügen $\frac{1}{3}$ —1 g Jodür (MEYER, LOCHER, A. 180, 143).

Diese Reaktionen gelingen, bei primären Alkoholen, noch beim Octylalkohol (KNECHT, B. 12, 622); bei sekundären Alkoholen hören sie aber mit dem Gliede C auf. Das secundäre Hexyljodür giebt bereits keine Farbenreaktion mehr (MEYER, A. 180, 143).

1. Salpetrigsäuremethyläther. Gas, siedet bei -12° .

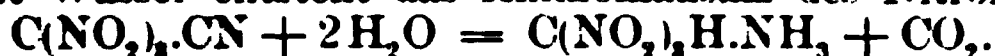
Nitromethan CH_3NO_2 (Nitrocarbol). — *Bildung.* Aus CH_3J und AgNO_2 , kein isomeres salpetrigsaures Methyl entsteht (V. MEYER, A. 171, 32); durch Kochen von chloressigsaurem Kalium mit Kaliumnitrit (PREIBISCH, J. pr. [2] 8, 316).

Oel, sinkt in Wasser unter; Siedep.: 101° . Giebt mit alkoholischem Aetznatron einen Niederschlag von $\text{CH}_2(\text{NO}_2)\text{Na} + \text{C}_2\text{H}_5\text{O}$. Die Verbindung verliert über Schwefelkohlenstoff den Alkohol; ihre wässrige Lösung giebt mit Metallsalzen Fällungen. Der mit Wasser erhaltene gelbe Niederschlag explodirt, im trocknen Zustande, beim Reiben mit grobem Sande mit Heftigkeit. (Die homologe C_2H_5 -Verbindung ist nicht explosiv.) Mit rauchender Schwefelsäure erhitzt, zerfällt Nitromethan in CO und Hydroxylamin. $2\text{CH}_3\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{CO} + \text{NH}_3\text{O}.\text{H}_2\text{SO}_4$.

Methazonsäure $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_3$ ($= 2\text{CH}_3\text{NO}_2 - \text{H}_2\text{O}$). Ihr Natriumsalz entsteht durch Erwärmen von Nitromethan mit alkoholischem Natron. Die freie Säure bildet beständige, in Wasser leicht lösliche Nadeln. Schmelzp.: $58-60^\circ$. Explodirt beim Erhitzen (LECCO, B. 9, 705).

Methylnitrolsäure $\text{CH}_3(\text{NO}_2)(\text{NO})$ entsteht, wie die Aethylnitrolsäure, aus Nitroäthan. Kaliumnitrit und Schwefelsäure bei 0° . — In Wasser leicht lösliche Nadeln. Schmelzpunkt: 64° . Zerfällt beim Erhitzen in N , NO_2 und Ameisensäure und beim Kochen mit verdünnter H_2SO_4 in N_2O und Ameisensäure (TSCHERNIAK, A. 180, 166).

Nitroform $\text{CH}(\text{NO}_2)_3$ (SCHISCHKOW, A. 103, 364). — *Bildung*. Beim Kochen von Tinnitronitril mit Wasser entsteht das Ammoniaksalz des Nitroforms:



Das freie Nitroform bildet weisse, in Wasser ziemlich leicht lösliche Krystalle. Schmelzp.: 15° . Starke Säure. Explodirt beim raschen Erhitzen. Mit Zinn und Salzsäure liefert es NH_3 , $\text{NH}_4(\text{OH})$, CNH und wenig N_2O (MEYER, LOCHER, A. 180, 172).

Nitrokohlenstoff $\text{C}(\text{NO}_2)_4$ (SCHISCHKOW, A. 119, 248). — *Bildung*. Durch Lösen von Nitroform in einem erhitzten Gemisch von rauchender Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure. — Weisse, bei 13° schmelzende Krystalle, die bei 126° unzersetzt sieden. Löslich in Wasser; nicht entzündlich.

Chlornitromethan $\text{CH}_3(\text{NO}_2)\text{Cl}$. — *Bildung*. Aus Natriumnitromethan und Chloräther. — Oel. Siedep.: $122-123^\circ$; spec. Gew. = 1,466 bei 15° . Löslich in 20 Theilen H_2O , leicht löslich in Kalilauge (TSCHERNIAK, B. 8, 608).

Di-chlordinitromethan $\text{C}(\text{NO}_2)_2\text{Cl}_2$. — *Bildung*. Durch Destillation von Naphtalinchlorid $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{Cl}_4$ mit concentrirter HNO_3 . — Mit Wasserdämpfen flüchtiges Oel, dessen Dämpfe die Augen reizen. Siedep.: über 100° , spec. Gew. = 1,685 bei 15° (MARIGNAC, A. 35, 16).

Chlorpikrin $\text{C}(\text{NO}_2)\text{Cl}_3$. — *Bildung*. Bei der Destillation von Nitrokörpern mit Chlorkalklösung (STENHOUSE, A. 66, 241); bei der Destillation von Weingeist mit Kochsalz, Salpeter und Schwefelsäure (KEKULÉ, A. 101, 212) oder von Chloral mit concentrirter Salpetersäure (KEKULÉ, A. 106, 144).

Darstellung. 45 Theile frischer Chlorkalk mit Wasser zum Brei angerührt, werden mit einer 30° warmen, gesättigten Lösung von 4,5 Theilen Pikrinsäure vermischt. Sobald die heftige Reaction vorüber ist, destillirt man das Chlorpikrin ab (HOFMANN, A. 139, 111).

Flüssig, Siedep.: $112,8^\circ$ bei 743 mm (COSSA, J. 1872, 298); $111,91^\circ$ (cor.); spec. Gew. = 1,6725 bei 0° (gegen Wasser von 4°); Ausdehnungscoefficient: THORPE (Soc. 37, 198). Vol. Alkohol [von 80,5 %] löst 3,7 Vol. Chlorpikrin (COSSA). Besitzt einen heftigen, Thänen reizenden Geruch. Giebt mit Eisen und Essigsäure Methylamin (GEISSE, A. 109, 252). Giebt mit KCy : $\text{C}(\text{NO}_2)\text{ClCy}_2$. Verhalten gegen Kaliumbisulfit: GEISSE (l. c.).

Bromnitromethan $\text{CH}_3(\text{NO}_2)\text{Br}$. — *Bildung*. Aus Natriumnitromethan und Brom. In Wasser unlösliche Flüssigkeit, von heftigem Geruche (wie Chlorpikrin). Siedep.: $13-14^\circ$. In Wasser unlöslich. Starke Säure (TSCHERNIAK, A. 180, 128). Das Kalisalz zerfällt mit Brom (neben in Natron unlöslichem Brompikrin):

Dibromnitromethan $\text{CH}(\text{NO}_2)\text{Br}_2$. Aeusserst stechend riechendes Oel, siedet unter heftiger Zersetzung bei $155-160^\circ$. Destillirt mit Wasserdämpfen unzersetzt. Löslich in Natronlauge (TSCHERNIAK, A. 180, 130).

Brompikrin $\text{C}(\text{NO}_2)_2\text{Br}_2$. — *Bildung*. Aus Pikrinsäure und Bromkalk (STENHOUSE, A. 91, 307; GROVES, BOLAS, A. 155, 253). Aus Nitromethan mit Brom und Kalilauge (MEYER, TSCHERNIAK, A. 180, 122).

Darstellung. 4 Theile CaO werden mit 50 Theilen H_2O übergossen, nach dem Erhitzen, 6 Thle. Br allmählich zugesetzt und hierauf noch 1 Theil Pikrinsäure. Das Gemenge wird nach destillirt (G., B.).

Prismatische Krystalle von heftigem Geruche, die bei $10,25^\circ$ schmelzen und im Vacuum unzersetzt sieden. Spec. Gew. = 2,811 bei $12,5^\circ$ (B., G.). Giebt mit Brom: CBr_4 .

Bromnitroform $\text{C}(\text{NO}_2)_3\text{Br}$. — *Bildung*. Aus Nitroform und Brom im Sonnenlicht (SCHISCHKOW, A. 119, 247). — Nur mit Wasserdämpfen unzersetzt flüchtige Flüssigkeit. Bei 12° fest, zersetzt sich bei 140° ; spec. Gew. = 2,8.

Chlordibromnitromethan $\text{C}(\text{ClNO}_2)_2\text{Br}_2$. — *Bildung*. Durch Lösen von $\text{CH}_3(\text{NO}_2)\text{Cl}$ in Kali und Versetzen mit Brom. — Nur im Wasserdampfe zu verflüchtigendes Oel; spec. Gew. = 2,421 bei 15° ; in Kali unlöslich (TSCHERNIAK, B. 8, 610).

Dicyanochlornitromethan $\text{C}_2\text{ClN}_3\text{O}_2 = \text{C}(\text{CN})_2\text{ClNO}_2$. — *Bildung*. Beim Erhitzen von Chlorpikrin mit KCy und Alkohol (BASSETT, Z. 1866, 590). — Wurde nicht erhalten. Beim Versetzen mit Silberlösung fällt die Verbindung $3\text{C}_2\text{ClN}_3\text{O}_2.4\text{AgNO}_3$, orangefarbenes Pulver nieder. — $\text{C}_2\text{ClN}_3\text{O}_2.3\text{PbO}$.

Salpetrigsäureäthyläther $\text{C}_2\text{H}_5.\text{ONO}$. — *Bildung*. Aus Alkohol und HNO_2 oder HNO_3 .

Darstellung. Das officinelle Präparat (Spiritus aetheris nitrosi, Spir. nitri dulcis, als Geschmacks corrigens verwendet) wird durch Destillation von Alkohol mit Salpetersäure bereitet. Es ist von wechselndem Gehalte. Auch durch Destillation von Alkohol mit Kupfer und Salpetersäure (E. KOPP) wird kaum ein reineres Produkt gewonnen; am besten übergießt man 500 g KNO_3 mit 1 Liter Alkohol (45%) und fügt zu der durch Eis gekühlten Masse allmählich ein Gemenge von 500 g H_2SO_4 , 500 g H_2O und 500 g Alkohol (FELDBAUS, A. 126, 7).

Bei 17° siedende Flüssigkeit (MOHR, J. 1854, 561; BROWN, J. 1856, 575). Spec. Gew. = 0,900 bei 15,5° (B.). Wird durch H_2S zersetzt nach der Gleichung: $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONO} + 3\text{H}_2\text{S} = \text{NH}_3 + \text{C}_2\text{H}_5\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 3\text{S}$ (E. KOPP, A. 64, 321). Salpetrigäther bildet aromatischen Amidoderivaten Diazoverbindungen.

Nitroäthan $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NO}_2$ (V. MEYER, A. 171, 1; 175, 88). — *Bildung.* Bei der Einwirkung von Jodäthyl auf Silbernitrit entstehen Aethylnitrit und Nitroäthan in gleicher Menge. — Bei der Destillation eines äquivalenten Gemenges von äthylschwefelsaurem Kalium mit Natriumnitrit entsteht wenig Nitroäthan, neben Aethylnitrit und Aldehyd (LAUTERBACH, B. 11, 1225).

Brennbare, in Wasser unlösliche Flüssigkeit. Siedep.: 113–114° bei 737,1 mm; spec. Gew. = 1,0583 bei 13°. Verhält sich wie eine schwache Säure, giebt mit alkoholischer Natron (aber nicht mit Kali) einen Niederschlag von $\text{C}_2\text{H}_4(\text{NO}_2)\text{Na}$, aus dem durch doppelte Umsetzung andere Salze dargestellt werden können, z. B. mit Sublimat das schön krystallisirende $\text{C}_2\text{H}_4(\text{NO}_2)\text{HgCl}$. Eisenchlorid erzeugt eine blutrothe Färbung. Das Natriumsalz ist im Wasser äußerst löslich, aber sehr schwer in Alkohol (charakteristische Reaktion). Es kann mit viel Wasser ohne Zersetzung gekocht werden. Wenn man sich auf 100° erhitzt, zersetzt es sich unter Bildung von NH_3 , HNO_3 , ... Beim starken Erhitzen explodirt es. — Mit Eisen und Essigsäure geht das Nitroäthan in Aethylamin über: $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2 + 6\text{H} = \text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. Mit concentrirter HCl auf 140° erhitzt zerfällt es glatt in Essigsäure und Hydroxylamin (MEYER, LOCHER, A. 180, 163). Raucher Schwefelsäure wirkt bei gelindem Erwärmen lebhaft ein und bildet Aethylendisulfonsäure $\text{C}_2\text{H}_4(\text{SO}_3\text{H})_2$. Phosphorige Säure erzeugt bei 100° Essigsäure und Ammoniak (GEUTHER).

Aethylnitrolsäure $\text{CH}_3\text{CH}(\text{NO}_2)(\text{NO})$. — *Bildung.* Aus Dibromnitroäthan oder Hydroxylamin bei gewöhnlicher Temperatur; aus Natriumnitroäthan und salpetriger Säure: $\text{CH}_3\text{CH}(\text{NO}_2)\text{Na} + \text{HNO}_2 = \text{CH}_3\text{CH}(\text{NO}_2)(\text{NO}) + \text{H}_2\text{O}$ (MEYER, A. 175, 98). Aethylnitrolsäure entsteht nicht durch Behandeln von Nitroäthan mit salpetriger Säure, auch nicht wenn mit H_2SO_4 versetztes Nitroäthan zu KNO_2 gegossen wird.

Darstellung. Nitroäthan wird in der äquivalenten Menge starker Kalilauge unter Kühlung gelöst, etwas mehr als 1 Äquivalent KNO_2 hinzugefügt und allmählich H_2SO_4 gegossen, bis die Rothfärbung verschwunden ist. Man schüttelt wiederholt mit Aether aus und verdunstet den Aether bei gewöhnlicher Temperatur.

Lichtgelbe, glänzende, zolllange, orthorombische Krystalle (aus Wasser oder aus Aether). Schmeckt stark süß, reagirt sauer; schmilzt bei 81–82° unter voller Zersetzung. Zerfällt beim Erhitzen, auch schon bei längerem Aufbewahren, in Essigsäure, Untersalpetersäure und Stickstoff: $2\text{CH}_3\text{CH}(\text{NO}_2)(\text{NO}) = 2\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} + \text{NO}_2 + \text{N}_2$. — PCl_5 ist in der Kälte ohne Wirkung. Zinn und Salzsäure bilden Hydroxylamin und Essigsäure (MEYER, LOCHER, A. 180, 170). Natriumamalgam liefert Essigsäure, Ammoniak und Salpetersäure. Aethylnitrolsäure, mit überschüssiger concentrirter H_2SO_4 übergossen, zerfällt in Stickoxydul und Essigsäure (charakteristisch): $\text{CH}_3\text{CH}(\text{NO}_2)(\text{NO}) = \text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} + \text{N}_2\text{O}$. Aethylnitrolsäure zersetzt sich nur wenig beim Kochen mit Wasser. Mit Alkalien färbt sie sich roth. Ihre Salze sind meist unbeständig.

Bromnitroäthan $\text{CH}_3\text{CH}(\text{NO}_2)\text{Br}$. — *Darstellung.* Nitroäthan wird mit der äquivalenten Menge Kalilauge versetzt und allmählich in 2 Atome Brom gegossen (TSCHERNIAK, A. 180, 126). Freies Nitroäthan reagirt nicht mit Brom. — In Wasser unlösliche, bei 147° unzersetzt siedende Flüssigkeit. Riecht wie Chlorpikrin. Schwache Säure; die Salze zersetzen sich schon in der Kälte unter Bildung von Brommetall.

Dibromnitroäthan $\text{CH}_3\text{C}(\text{NO}_2)\text{Br}_2$. — *Bildung.* Nitroäthan wird mit 4 Atomen Brom vermischt und allmählich Kalilauge hinzugefügt, bis zur Entfärbung. Die kalte Lösung mit Brom versetzt, giebt noch etwas Dibromnitroäthan (V. MEYER, B. 7, 131). Aethylnitrolsäure wird mit Kali und Brom behandelt: $\text{CH}_3\text{CH}(\text{NO}_2)(\text{NO}) + 4\text{Br} = \text{CH}_3\text{C}(\text{NO}_2)\text{Br}_2 + 2\text{HBr} + \text{NOBr}$. Gießt man Brom (2 At.) in Kaliumnitroäthan, so entsteht nicht reines Bromnitroäthan, sondern man erhält einen Niederschlag von Nitro-, Brom- und Dibromnitroäthan, weil das zunächst gebildete Bromnitroäthan — als starke Säure — das Nitroäthan aus der Kaliumverbindung abscheidet. Es entsteht das $\text{C}_2\text{H}_4(\text{NO}_2)\text{K} + \text{C}_2\text{H}_4\text{Br}(\text{NO}_2) = \text{C}_2\text{H}_5(\text{NO}_2) + \text{C}_2\text{H}_3\text{KBr}(\text{NO}_2)$, und Letzteres wirkt so

mit Brom: $C_2H_5KBr(NO_2) + Br_2 = C_2H_5(NO_2)Br_2 + KBr$ (MEYER, TSCHERNIAK, A. 180, 114).

In Wasser unlösliche, bei 165° siedende Flüssigkeit. Indifferent. Löst sich nicht in Kali (Unterschied von Monobromnitroäthan).

Dinitroäthan $CH_3CH(NO_2)_2$ (TER MEER, A. 181, 1). — *Bildung*. Bromnitro- oder Dibromnitroäthan mit Kaliumnitrit und alkoholischem Kali vermischt, giebt einen Niederschlag von Dinitroäthankalium. $C_2H_5Br(NO_2) + KNO_2 + KHO = C_2H_5(NO_2)_2K + KBr + H_2O$. — Beim Behandeln von Propion $(C_2H_5)_2CO$ mit concentrirter Salpetersäure (CHANCEL, Bl. 31, 504).

In Wasser etwas lösliche Flüssigkeit. Siedep.: 185—186° (cor.); spec. Gew. = 1,3503 bei 23,5°. Giebt mit Zinn und Salzsäure Hydroxylamin, Ammoniak, Essigsäure und wenig Aldehyd.



Dinitroäthan ist eine starke Säure. Das Kaliumsalz $CH_3C(NO_2)_2K$ bildet gelbe monokline Krystalle, die in kaltem Wasser oder Alkohol ziemlich schwer löslich sind; explodirt heftig durch Schlag. Beim Behandeln mit Natriumamalgam liefert das K-Salz gelbe, bei 149—150° schmelzende Nadeln $(CH_3CH \begin{smallmatrix} \diagup N \\ \diagdown N \end{smallmatrix} O?)$. — $CH_3C(NO_2)_2Ag$. Kleine, gelbe Blättchen; schwer löslich in Wasser.

Chlordinitroäthan $C_2H_5Cl(NO_2)_2$ (?). — *Bildung*. Beim Erhitzen von Aethylidenchlorid mit Salpetersäure auf 100° im Rohr (LAUTERBACH, B. 12, 677). — Flüssig.

Bromdinitroäthan $CH_3CBr(NO_2)_2$. — *Bildung*. Aus Dinitroäthankalium und Brom (TER MEER).

Nur mit Wasserdämpfen flüchtiges Oel; liefert mit alkoholischem Kali $C_2H_5(NO_2)_2K$ u. a. w.

Salpetrigsäurepropyläther C_3H_7ONO . — Siedep.: 43—46°; spec. Gew. = 0,935 bei 21° (CAHOUBS, J. 1874, 333).

Nitropropan $CH_3CH_2CH_2NO_2$ (MEYER, A. 171, 36). Mit Wasser nicht mischbares Oel. Siedep.: 125—127°. — $Na.C_3H_7NO_2$. Weisses Pulver.

Propylnitrolsäure $CH_3CH_2CH(NO_2)(NO)$ (MEYER, A. 175, 114). — *Bildung*. Aus Nitropropankalium, Kaliumnitrit und Schwefelsäure; aus salzsaurem Hydroxylamin und Dibromnitropropan (MEYER, LECCO, B. 9, 395). — Prismen, in Wasser und Aether schwer löslich. Schmelzp.: 60°. Bildet mit Alkalien eine rothe Lösung. Starke Säure, welche die Salze sehr unbeständig. Propylnitrolsäure schmeckt süß, heissend. Beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure zerfällt sie in Propionsäure und Stickoxydul.

Bromnitropropan $CH_3CH_2CH(NO_2)Br$ entsteht, neben Dibromnitropropan, aus Nitropropan mit Aetzkali und Brom (MEYER, TSCHERNIAK, A. 180, 116). — Bei 160—165° siedendes, in Kali lösliches Oel.

Dibromnitropropan $CH_3CH_2C(NO_2)Br_2$. In Kali unlösliches, bei 184—186° siedendes Oel (MEYER, TSCHERNIAK).

Dinitropropan $CH_3CH_2CH(NO_2)_2$ (TER MEER, A. 181, 19). — *Bildung*. Bei der Oxydation von Butyron $(C_3H_7)_2CO$ durch Salpetersäure (CHANCEL, Bl. 31, 503). — *Darstellung*. Wie Dinitroäthan. — Bei 189° (cor.) siedendes Oel; spec. Gew. = 1,258 bei 23°. Starke, einbasische Säure. Zerfällt beim Erwärmen mit sehr verdünnter Schwefelsäure in Propionsäure und NO. Mit Reduktionsmitteln entstehen Propionsäure und Hydroxylamin. — Das Ammoniaksalz entwickelt beim Erhitzen reinen Stickstoff (Ch.).

Salpetrigsäureisopropyläther $(CH_3)_2CH.O.NO$ (SILVA, A. 154, 255). Bei 45° siedende Flüssigkeit; spec. Gew. = 0,856 bei 0°.

Pseudonitropropan $(CH_3)_2CH.NO_2$ (MEYER, A. 171, 39). Siedep.: 115—118°. Erhitzt mit alkoholischem Aetznatron. Wird beim Erhitzen mit concentrirter HCl auf 100° total zerstört.

Pseudopropylnitrol $(CH_3)_2C(NO_2)(NO)$ (MEYER, A. 175, 120). — *Darstellung*. Aus Nitropropan wird mit KNO_2 versetzt und verdünnte H_2SO_4 zugesetzt, wobei die Flüssigkeit tiefblau färbt. — Monokline, in Wasser und Alkalien unlösliche Krystalle. Schmilzt bei 76° zur blauen Flüssigkeit. Auch die Lösung in Alkohol oder Chloroform ist blau. Aether löst nur Spuren. Zersetzt sich schon bei der Schmelztemperatur; flüchtigt sich mit Alkoholdämpfen. Natriumamalgam wirkt nicht auf in Wasser ver-

theiltes, wohl aber auf in Alkohol gelöstes Pseudopropylnitrol ein, unter Abscheidung NaNO_2 .

Brompseudonitropropan $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{NO}_2)\text{Br}$. — *Bildung*. Aus Pseudonitrop Aetzkali und Brom (MEYER, TSCHERNIAK, A. 180, 112). — In Alkalien unlöslich von stechendem Geruch. Siedep.: 148—150°.

β -Dinitropropan $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{NO}_2)_2$. — *Bildung*. Durch Erhitzen von Pseudonitrol auf 100°; durch Oxydation von Pseudopropylnitrol mit Chromsäure in essig Lösung (MEYER, LOCHER, A. 180, 147). — Camphorartige Krystalle, die bei gewöhnlicher Temperatur sublimiren, bei 53° schmelzen und bei 185,5° (cor.) unzersetzt siedet. Wasser sehr wenig löslich. Mit Zinn und Salzsäure entstehen Aceton und Hydroxyacetone: $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{NO}_2)_2 + 8\text{H} = (\text{CH}_3)_2\text{CO} + 2\text{NH}_3\text{O} + \text{H}_2\text{O}$.

4. Normales Nitrobutan $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{NO}_2)$. Siedep.: 151—152° (cor.) (ZÜBLIN, B. 10, 2083).

Dinitrobutan $\text{C}_4\text{H}_9\text{CH}(\text{NO}_2)_2$. Nicht flüchtiges Oel. Die Salze sind nicht explosiv (ZÜBLIN). — $\text{K.C}_4\text{H}_9(\text{NO}_2)_2$. Goldgelbe Blättchen oder Tafeln. — $\text{Ag.C}_4\text{H}_9(\text{NO}_2)_2$. Tiefgelbe Blätter (aus heissem Wasser) mit blauvioletttem Dichroismus.

Normalbutylnitrolsäure $\text{C}_4\text{H}_9\text{CH}(\text{NO}_2)(\text{NO})$. Oel.

Bromnitrobutan $\text{C}_4\text{H}_9\text{CHBr}(\text{NO}_2)$. Siedep.: 180—181° (cor.).

Dibromnitrobutan $\text{C}_4\text{H}_9\text{CBr}_2(\text{NO}_2)$. Siedep.: 203—204° (cor.).

Bromdinitrobutan $\text{C}_4\text{H}_9\text{CBr}(\text{NO}_2)_2$. Nicht flüchtiges Oel.

Salpetrigsaures Isobutyl $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{ONO}$. Siedep.: 67°; spec. Gew. = 0,71 bei 0° (CHAPMAN, SMITH, Z. 1869, 433).

Isonitrobutan $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{NO}_2$ (DEMOLE, A. 175, 142). Siedet bei 137—140° mit alkoholischem Aetznatron keinen Niederschlag.

Isobutylnitrolsäure $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}(\text{NO}_2)(\text{NO})$ ist ein Syrup, der sich mit A. orangeroth färbt (DEMOLE).

Isodinitrobutan (ZÜBLIN, B. 10, 2087). Nicht flüchtiges Oel. Die Salze $\text{K.C}_4\text{H}_9(\text{NO}_2)_2$ — $\text{Ag.C}_4\text{H}_9(\text{NO}_2)_2 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ sind nicht explosiv. — Isonitrobutan giebt mit Kali und einen öligen Niederschlag von Isonitrobutan, Brom- und Dibromnitrobutan. — $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}(\text{NO}_2)\text{Br}$ ist ölig; Siedep.: 173—175° (cor.) (ZÜBLIN); in Natron leicht löslich. — $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}(\text{NO}_2)_2\text{Br}$ ist ebenfalls ölig, aber in Wasser und Natron unlöslich; Siedep.: 180° (DEMOLE).

Bromdinitroisobutan $\text{C}_4\text{H}_9\text{C}(\text{NO}_2)_2\text{Br}$. Camphorähnlich. Schmelzp.: 38°. Wasserdämpfen flüchtig. Wird von Alkalien äusserst leicht zersetzt unter Bildung von Isodinitrobutan (ZÜBLIN).

Secundäres Nitrobutan $\text{CH}_3\text{CH}(\text{NO}_2)\text{C}_2\text{H}_5$ (MEYER, LOCHER, A. 180, 134). Siedet bei etwa 140°. Giebt mit KHO , KNO_3 und H_2SO_4 :

Pseudobutylnitrol $\text{CH}_3\text{C}(\text{NO}_2)(\text{NO})\text{C}_2\text{H}_5$. Weisses Pulver; krystallisirt aus A. in Prismen. Schmilzt bei 58° zur blauen Flüssigkeit. In Wasser und Alkalien unlöslich.

Secundäres Dinitrobutan $\text{CH}_3\text{C}(\text{NO}_2)_2\text{C}_2\text{H}_5$ (MEYER, B. 9, 701). — *Bildung*. Beim Erhitzen von Butylpseudonitrol für sich, oder beim Oxydiren desselben mit Chromsäure. — Indifferentes Oel. Siedep.: 199° (cor.); giebt mit Sn und HCl: Hydroxylamin und das Keton $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CO}$.

Salpetrigsäureäther des Trimethylcarbinols $(\text{CH}_3)_3\text{C.O.NO}$ siedet bei 76—78°. Entsteht aus tertiärem Butyljodür und Silbernitrit, neben sehr wenig tertiärem Nitrobutan $(\text{CH}_3)_3\text{C.NO}_2$. Letzteres siedet bei 110—130°; ist in Kali unlöslich und mit salpetriger Säure kein Nitrol (TSCHERNIAK, A. 180, 155).

5. Salpetrigsäureisoamyläther $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{ONO}$.

Darstellung. Man leitet HNO_2 (aus Stärke und concentrirter HNO_3 bereitet) in 60—70° erwärmten Isoamylalkohol. — Man destillirt die Lösung von 26 Thl. KNO_3 in 100 Thln. H_2O mit einem Gemisch von 30 Thln. Isoamylalkohol und 30 Thln. H_2SO_4 (REICH, J. 1874, 353; HILGER, daselbst). — Gleiche Moleküle Salpeter und isoamylschwefelsäure Kalium werden trocken destillirt (NADLER, A. 116, 176).

siedet bei 99° (GUTHRIE, A. 111, 82), 97—98° (CHAPMAN, Z. 1867, 734); 94—95°, $d_{20} = 0,902$ (HILGER). Giebt mit Chlor ein nicht unzersetzt siedendes Oel (NO) , spec. Gew. = 1,233 bei 12° (GUTHRIE). — Beim Erhitzen mit Phosphor bildet Nitrit eine ölige Säure $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{PNO}_4$ (amylonitrophosphorige Säure) vom spec. Gew. bei 20° (GUTHRIE). — Verhalten des Isoamylnitrits gegen Na, ZnCl_2 u. s. w. (CHAPMAN, Z. 1866, 570; 1868, 172). — Mit Phosphorsäureanhydrid, das sehr heftig einwirkt, Cyanür $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}$ entstehen, welches mit Kali in NH_3 , Essigsäure und Propionsäure (CHAPMAN, Z. 1866, 569).

pentan $(\text{CH}_3)_2\text{CH}.\text{CH}_2.\text{CH}_2(\text{NO}_2)$ (MEYER, A. 171, 43; 175, 135). Siedet bei 117°.

ipetrigsaures (Normal-)Octyl $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{ONO}$. — *Bildung*. Beim Erhitzen von mit gesättigtem Octylalkohol auf 100° (EICHLER, B. 12, 1887). — Siedep.: 175—177°; $d_{17} = 0,862$ bei 17°.

octan $\text{C}_8\text{H}_{17}(\text{NO}_2)$. — *Bildung*. Entsteht neben Octylnitrit aus Jodoctyl und Nitrit (EICHLER, B. 12, 1883). — Siedep.: 205—212°.

tylnitrolsäure $\text{C}_8\text{H}_{16}(\text{NO})(\text{NO}_2)$. Oelig. Zerfällt mit concentrirter Schwefelsäure in N_2O und Caprylsäure.

Diazoverbindungen.

äthoxan $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}_2\text{O}_2 = \text{C}_2\text{H}_5.\text{O}.\text{N}.\text{N}.\text{OC}_2\text{H}_5$. — *Bildung*. Aus Nitrosylsilber und Jodäthyl (ZORN, B. 11, 1630). Bei der grossen Heftigkeit der Reaktion wendet man je 5 g AgNO an, welche man mit Sand vermischt. Das Jodäthyl ist durch Aether zu verdünnen.

Leichter als Wasser. Explodirt mit grösster Heftigkeit durch Erwärmung, oder Erschütterung. Unlöslich in Wasser, Salzsäure, Natronlauge. Löslich in Aether. Dampfdichte = 4,02 (ber. = 4,08). Alkoholisches Kali wirkt beim Digeriren ein. — Durch Zinn und Eisessig tritt Reduktion zu Stickstoff und Alkohol ein. $\text{N}_2\text{O}_2 + \text{H}_2 = \text{N}_2 + 2\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$. — Beim Erwärmen mit Wasser entweicht ebenfalls N_2 unter Bildung von Alkohol und Aldehyd $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}_2\text{O}_2 = \text{N}_2 + \text{C}_2\text{H}_5\text{O} + \text{C}_2\text{H}_4\text{O}$.

B. Aether mehrbasischer Säuren.

Wenn alle typischen Wasserstoffatome in einer mehrbasischen Säure durch Alkohol vertreten, so entstehen neutrale Aether, welche durch Wasser leichter zersetzt werden als die Aether einbasischer Säuren. Bei theilweiser Vertretung des Wasserstoffs durch Alkoholradikale resultiren Aethersäuren, die in Wasser meist sehr löslich sind und beim Kochen mit Wasser leicht gespalten werden. Auch ihre Salze pflegen leicht zu sein und sich beim Kochen mit Wasser zu zersetzen. Die charakteristischen Reaktionen der Mineralsäuren sind in diesen Verbindungen für gewöhnlich verliert. Schwefelsauren Aether z. B. geben in der Kälte mit Barytsalzen keinen Niederschlag von BaSO_4 u. s. w.

1. Schwefelsäureäther $\text{SO}_2(\text{OC}_n\text{H}_{2n+1})_2$ und Alkylschwefelsäuren $(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})\text{O}.\text{SO}_2.\text{OH}$.

Bildung. Durch Erwärmen von Silbersulfat mit Alkyljodüren; bei der Einwirkung von Cl_2 (BEHREND, J. p. [2] 15, 25) auf Alkohole, wobei zunächst Chloride der Alkylschwefelsäuren entstehen. (Vgl. MAZUROWSKY, J. p. [2] 13, 158). Die frühere Darstellung — Einwirkung von SO_3 auf die Aether $(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})_2\text{O}$ — giebt nur Gemenge von Alkylschwefelsäureäthern und den isomeren Isäthionsäureäthern.

schwefelsäuremethylläther $\text{SO}_2(\text{OCH}_3)_2$. — *Bildung*. Bei der Destillation von SO_3 mit 8—10 Thln. concentrirter H_2SO_4 (DUMAS, PELIGOT); bei der Destillation von SO_3 mit H_2SO_4 (CLAESSON, J. pr. [2] 19, 244). — Oel, siedet unzersetzt bei 188°; $d_{20} = 1,324$ bei 22°. Giebt mit Ammoniak Krystalle von $\text{SO}_2 \begin{smallmatrix} \text{OCH}_3 \\ \text{NH}_2 \end{smallmatrix}$ (?).

alkylschwefelsäure $\text{CH}_3\text{O}.\text{SO}_2.\text{OH}$. — *Bildung*. Aus Holzgeist und SO_3HCl (CLAESSON, J. pr. [2] 19, 240).

Darstellung. Man mischt 1 Thl. Holzgeist mit 2 Thln. concentrirter H_2SO_4 , lässt einige Tage in der Wärme stehen, verdünnt mit Wasser und sättigt mit BaCO_3 .

Die freie Säure bildet ein Oel, das bei -30° nicht erstarrt (CLAESSON); sehr löslich in Wasser, schwerer in Alkohol. In wasserfreiem Aether in allen Verhältnissen löslich, mit wasserhaltigem bilden sich zwei Schichten. Zerfällt bei der Destillation in H_2SO_4 und Methylsulfat (CL.).

Salze: KANE, A. 20, 190.

$\text{K}.\text{CH}_3\text{SO}_4 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Zerfließliche, monokline Tafeln (SCHABUS, J. 1854, 56). $\text{Ca}\bar{\text{A}}_2$, zerfließliche Oktaëder. — $\text{Ba}\bar{\text{A}}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, monokline Tafeln (SCHABUS). Spec. Gew. = 2,273 bei $19,2^{\circ}$ (CLARKE, B. 11, 1506). Verwittert leicht (K.; DUMAS, PELIGOT, 15, 41). — $\text{Pb}\bar{\text{A}}_2 + \text{H}_2\text{O}$, lange, zerfließliche Prismen. — $(\text{UO}_2).(\text{CH}_3\text{SO}_4)_2 + \text{H}_2\text{O}$, zerfließliche Krystalle (PELIGOT, A. 56, 231).

Bei der Zerlegung des schwefelsauren Methyls mit Wasser soll eine beständige Modifikation der Methylschwefelsäure entstehen (?) (CHURCH, J. 1855, 598).

Chlorid der Methylschwefelsäure $\text{SO}_2.(\text{OCH}_3).\text{Cl}$. — *Bildung.* Man mischt 1 Molekül Holzgeist auf 1 Molekül $\text{SO}_2.\text{Cl}_2$. — Heftig riechendes Oel, nicht umflüchtig. Zerfällt mit Wasser in Methylschwefelsäure und HCl (BEHREND).

2. Schwefelsäureäthyläther $\text{SO}_2.(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$. — *Bildung.* Beim Einleiten von absoluten Aether (WETHERILL, A. 66, 117), daneben entsteht Isäthionsäureäther (MEYER, A. 162, 382). Bei der Destillation von Aethylschwefelsäure entsteht nur Schwefelsäureäther. Letzterer bildet sich auch beim Eintröpfeln von Alkohol in Schwefelsäurechlorid $\text{C}_2\text{H}_5\text{OSO}_2\text{Cl}$ und bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Aethyläther (CLAESSON, J. pr. [2] 19, 257). Aus Silbersulfat und Jodäthyl (STEMPNEWSKY, B. 1, 1, 1) (S. schweres Weinöl).

Flüssig. Riecht nach Pfeffermünzöl. Siedet nicht unzersetzt bei 208° (i. D.). D. = 1,1837 bei 19° (CL.). Unlöslich in Wasser. Wird von kaltem Wasser äußerst langsam zersetzt. Beim Kochen dann stehen Alkohol und Aethylschwefelsäure. Beim Erhitzen mit Alkohol werden Aethylschwefelsäure gebildet. — Trocknes Ammoniakgas bildet mit Schwefelsäureäther sulfäthaminsaures Ammoniak $2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SO}_4 + 2\text{NH}_3 = (\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NH}_2\text{S}_2\text{C}$. Die freie Sulfäthaminsäure zerfällt beim Behandeln mit Säuren in Schwefelsäure, Ammoniak u. s. w. (STRECKER, A. 75, 46).

Aethylschwefelsäure $\text{C}_2\text{H}_5.\text{HSO}_4$. — *Bildung.* Bei der Absorption von Aethyläther durch Schwefelsäure (HENNELL, P. 14, 282; BERTHELOT, A. ch. [3] 43, 385); bei der Einwirkung von Aether $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ mit concentrirter H_2SO_4 (HENNELL; MAGNUS, P. 27, 27); bei der Einwirkung von Chlorschwefel auf Alkohol (HEUSSER, A. 151, 249). Aus Aethyläther und Alkohol in der Kälte; erhitzt sich das Gemisch, so entsteht viel Aethylschwefelsäurechlorid $\text{C}_2\text{H}_5\text{OSO}_2\text{Cl}$ (CLAESSON, J. pr. [2] 19, 245).

Darstellung. Man mengt gleiche Theile absoluten Weingeist und concentrirte Schwefelsäure und lässt das Gemisch 4 Stunden lang auf dem Wasserbade stehen (BERTHELOT, B. 1, 1). Hierbei gehen höchstens 59% der angewandten H_2SO_4 in Aethylschwefelsäure über (BERTHELOT). Bei Anwendung von 3 Molekülen Alkohol auf 1 Molekül Schwefelsäure entstehen 77,4% Aethylschwefelsäure (CLAESSON, J. pr. [2] 19, 246). Man verdünnt mit Wasser und sättigt mit BaCO_3 , PbCO_3 oder CaCO_3 .

Die freie Säure erhält man aus dem Bleisalz mit H_2S . Sie bildet einen in Wasser sehr leicht löslichen Syrup; spec. Gew. = 1,316 bei 16° . Mit Wasser gekocht zerfällt in Alkohol und Schwefelsäure. Beim Erhitzen mit Alkohol auf 140° zerfällt sie in Aethyläther und Aether.

Die ätherschwefelsauren Salze sind sämmtlich in Wasser leicht löslich (mit Ausnahme des Bleisalzes). Ihre verdünnte Lösung kann ohne Zersetzung gekocht werden. In concentrirter Lösung, oder bei anhaltendem Kochen, zerfallen sie in Alkohol, Aethyläther und Schwefelsäure. Durch Zusatz von freier Base oder Carbonat kann diese Zersetzung vermindert werden. Bei der trocknen Destillation geben die Salze ein „schweres“ Destillat (schwefelsaure Aether haltend?), aus welchem Wasser ein „leichtes Weinöl“ abdestillirt, das das hochsiedende Kohlenwasserstoff C_nH_{2n} enthält. — Verhalten der Salze zu Säuren: KÖHLER, (B. 11, 1929).

Salze: MARCHAND, P. 32, 456; 41, 595.

$\text{NH}_4.\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_4$ (M.; REGNAULT, A. 25, 41). — $\text{Li}.\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$. — $\text{Na}.\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$. — $\text{C}_2\text{H}_5.\text{SO}_4.\text{K}$ krystallisirt in wasserfreien, monoklinen Tafeln; löst sich in 0,5 Thl. H_2O bei 17° (SCHABUS, J. 1854, 560; MARIGNAC, J. 1855, 608). — $\text{Mg}.\bar{\text{A}}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$. — $\text{Cu}\bar{\text{A}}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, monokline Schuppen (SCHABUS), löslich in 0,8 Thle. Wasser bei 17° . — $\text{Sr}.\bar{\text{A}}_2$. — $\text{Ba}.\bar{\text{A}}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, monokline Krystallblätter (SCHABUS). Spec. Gew. = 2,177 bei $21,7^{\circ}$ (CLARKE, B. 11, 1506). Löslich in 0,92 Thl. Wasser von 17° (M.). — $\text{Zn}.\bar{\text{A}}_2$.

$2\text{H}_2\text{O} - \text{Pb}\cdot\bar{\text{A}}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. Große rhombische Tafeln; — $\text{Pb}\cdot\bar{\text{A}}_2\cdot\text{PbO}$, amorph, löslich in 0,54 Thl. Wasser bei 17° . — $\text{Mn}\cdot\bar{\text{A}}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$. — $\text{Cu}\bar{\text{A}}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$.

Chlorid der Aethylschwefelsäure $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}\cdot\text{SO}_2\cdot\text{Cl}$. — *Bildung*. Aus Chloräthyl und SO_2 (neben isomeren Verbindungen) (S. 107); beim Eintröpfeln von $\text{SO}_2\cdot\text{Cl}_2$ in Alkohol (Gießt man umgekehrt $\text{SO}_2\cdot\text{Cl}_2$ in Alkohol, so entsteht Schwefelsäureäthyläther) (BEHREND, *J. pr.* [2] 15, 28). Aus äthylschwefelsaurem Salz und PCl_5 (PERGOLD, *B.* 6, 255); aus Chlorameisensäureäther und rauchender Schwefelsäure (WILM, *B.* 6, 505). Aus Aethylen und $\text{SO}_2\cdot\text{HCl}$ (MÜLLER, *B.* 6, 227), neben Aethionsäurechlorid $\text{SO}_2\cdot\text{H}\cdot(\text{C}_2\text{H}_5)_2\cdot\text{SO}_2\cdot\text{Cl}$.

Flüssig. Riecht stechend und die Augen heftig zu Thränen reizend. Siedet nicht zersetzt bei $151-154^\circ$ (cor.) (CLAESON, *J. pr.* [2] 19, 248). Destillirt unzersezt bei $33-35^\circ$ bei 100 mm (MÜLLER). Schwerer als Wasser. Zersetzt sich mit Wasser, langsam in der Kälte, rasch beim Erwärmen, in HCl , H_2SO_4 und Alkohol, ohne dabei Aethylschwefelsäure zu bilden. Gießt man das Chlorid in Holzgeist oder Weingeist, so entsteht Chlormethyl, resp. $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$, und es entsteht Aethylschwefelsäure. Mit Isoamylalkohol werden $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ und Isoamylschwefelsäure gebildet (M.). Fügt man, umgekehrt, absoluten Alkohol zum Chloride, so entsteht Schwefelsäureäthyläther (Cl.).

Amid der Aethylschwefelsäure (?) $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{SO}_2\cdot\text{NH}_2$. — *Bildung*. Aus dem Chlorid und NH_3 . — Sehr zerfließliche große Tafeln (BAUMSTARK, *Z.* 1867, 567).

Bromäthylschwefelsäure $\text{CH}_3\text{Br}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OSO}_2\cdot\text{OH}$. — *Bildung*. Aus Aethylenamid $\text{CH}_3\text{Br}\cdot\text{CH}_2\text{Br}$ und SO_2 . — Das Barytsalz ist wasserfrei; — das Bleisalz $\text{CH}_3\text{Br}\cdot\text{SO}_2\cdot\text{Pb} + 3\text{H}_2\text{O}$ krystallisirt in Schuppen und scheidet, beim Kochen seiner wässrigen Lösung, PbSO_4 ab (WROBLEVSKY, *Z.* 1868, 563).

1. Schwefelsäurepropyläther $(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{SO}_4$ (?). Entsteht aus Propylalkohol und $\text{SO}_2\cdot\text{HCl}$. — Od. (MAZUROWSKY).

Schwefelsäureisopropyläther $(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{SO}_4$ (?). — *Darstellung*. Wie die Propylverbindung.

4. Butylschwefelsäure (normale) $\text{C}_4\text{H}_9\cdot\text{HSO}_4$. Baryumsalz $(\text{C}_4\text{H}_9\cdot\text{SO}_4)_2\text{Ba} + \text{H}_2\text{O}$ Blättchen (LIEBEN, ROSSI, *A.* 165, 116). Spec. Gew. = 1,778 bei $21,2^\circ$ (CLARKE, *B.* 11, 1506).

Isobutylschwefelsäurechlorid $\text{C}_4\text{H}_9\cdot\text{OSO}_2\cdot\text{Cl}$. Entsteht aus Isobutylalkohol und $\text{SO}_2\cdot\text{Cl}_2$. Flüssig; giebt bei der Einwirkung von Holzgeist schwefelsauren Methylisobutyläther $\text{SO}_2\cdot(\text{OC}_4\text{H}_9)(\text{OCH}_3)$ (?), der mit Wasser in Holzgeist und Isobutylschwefelsäure zerfällt. — Ebenso erhält man schwefelsaures Aethylisobutyl $\text{SO}_2\cdot(\text{OC}_4\text{H}_9)(\text{OC}_2\text{H}_5)$ (?), welches durch Wasser in Weingeist und Isobutylschwefelsäure zerlegt wird (BEHREND). — Löst demnach stets das kohlenstoffreichere Radikal bei der Schwefelsäure.

5. Schwefelsaures Isoamyl $(\text{C}_5\text{H}_{11})_2\text{SO}_4$ entsteht beim Durchleiten von SO_2 durch erhitztes Isoamylnitrit. — Nicht unzersezt siedende Flüssigkeit (CHAPMAN, *B.* 3, 920).

6. Isoamylschwefelsäure $\text{C}_5\text{H}_{11}\cdot\text{HSO}_4$. Dünner Syrup (CAHOUS, *A.* 30, 291).

Salze: KEKULÉ *A.* 75, 275; CAHOUS.

$\text{NH}_4\text{C}_5\text{H}_{11}\text{SO}_4$. — $\text{Na}\bar{\text{A}} + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. — $\text{K}\bar{\text{A}} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Warzige Massen. In Alkohol schwerer löslich als in Wasser. — $\text{Mg}\cdot\bar{\text{A}}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$. — $\text{Ca}\cdot\bar{\text{A}}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. Warzen; hält $1\text{H}_2\text{O}$ (C.). — $\text{Sr}\cdot\bar{\text{A}}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. — $\text{Ba}\bar{\text{A}}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. Platte rhombische Tafeln. Spec. Gew. = 1,623 bei $18,5^\circ$ (CLARKE, *B.* 11, 1506). Löst sich in 9,7 Thln. Wasser bei 10° (BALBIANO, *B.* 9, 1437). — $\text{Zn}\bar{\text{A}}_2 + \text{H}_2\text{O}$. — $\text{Hg}\cdot\bar{\text{A}}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. — $\text{Pb}\bar{\text{A}}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Kleine Krystalle. — $\text{Mn}\cdot\bar{\text{A}}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$. — $\text{Si}\bar{\text{A}}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. — $\text{Cu}\bar{\text{A}}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$. — $\text{Ag}\cdot\bar{\text{A}}$.

8. Octylschwefelsäure $\text{C}_8\text{H}_{17}\cdot\text{HSO}_4$. 1. Aus normalem Octylalkohol. — Das Baryumsalz bildet wasserfreie Blätter, die selbst in heißem Wasser schwer löslich sind (MÖSSNER, *A.* 185, 62).

2. Aus Methylhexylcarbinol (BOVIS, *A.* 92, 397). $\text{K}\cdot\text{C}_8\text{H}_{17}\cdot\text{SO}_4 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. — $\text{Na}\bar{\text{A}} + 3\text{H}_2\text{O}$.

7. Cetylschwefelsäure $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\cdot\text{HSO}_4$. — *Bildung*. Aus Aethyl und Vitriolöl (DUMAS, *Ann.* *A.* 19, 293). — *Darstellung*. HEINTZ, *J.* 1857, 445; KÖHLER, *J.* 1856, 579. — Salze $\text{K}\cdot\text{C}_{16}\text{H}_{33}\cdot\text{SO}_4$. Blättchen, wenig löslich in kochendem Wasser.

2. Schwefligsäureäther $\text{SO}(\text{O}\cdot\text{C}_n\text{H}_{2n+1})_2$ und Sulfonsäuren $(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})\text{SO}_2\cdot\text{OH}$.

Von der schwefligen Säure leiten sich zwei Reihen von Aethern ab, je nachdem beide Alkoholreste, oder nur einer, durch den Sauerstoff an Schwefel gebunden sind.

Im ersten Falle erhält man die schwefligsauren Aether $\text{SO}(\text{OC}_n\text{H}_{2n+1})_2$, im zweiten Falle Sulfonsäureäther. Die ersteren entstehen bei der Einwirkung von Thionchlorid SOCl_2 , oder Chlorschwefel auf Alkohole. Durch Alkalien werden sie in Alkohole und schweflige Säure gespalten, indem zunächst eine sehr wenig beständige ätherische Säure $\text{OH}.\text{SOOC}_n\text{H}_{2n+1}$ gebildet wird. — Die Sulfonsäureäther $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}.\text{SO}_3\text{H}$, leiten sich vom sechswertigen Schwefel ab. Sie entstehen bei der Einwirkung von Alkyljodüren auf Silbersulfit. Sie siedend erheblich höher als die isomeren Schwefligsäureäther. Bei der Einwirkung von Alkalien löst sich nur ein Alkohol, und es werden die Salze der sehr beständigen Sulfonsäuren gebildet. Man erhält man auch beim anhaltenden Kochen von Alkyljodüren mit Alkalisulfiten ($\text{C}_2\text{H}_5\text{J} + \text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_3\text{K} = \text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_3\text{K} + \text{KJ}$) und bei der Oxydation der Mercaptane $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}.\text{SH}$ mit Salpetersäure. $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}.\text{SH} + \text{O}_3 = \text{C}_n\text{H}_{2n+1}.\text{SO}_3\text{H}$.

1. Schwefligsäuremethylläther $\text{SO}(\text{OCH}_3)_2$. — *Darstellung.* Aus Holzgeist und $3\text{CH}_3.\text{OH} + \text{S}_2\text{Cl}_2 = \text{SO}(\text{OCH}_3)_2 + \text{CH}_3\text{Cl} + \text{HCl} + \text{H}_2\text{S}$ (CARIUS, A. 110, 209; 11 — Bei $121,5^\circ$ siedende Flüssigkeit. Spec. Gew. = 1,0456 bei $16,2^\circ$ (Wasser von 4°).

Methylsulfonsäure $\text{CH}_3.\text{SO}_3\text{H}$. — *Bildung.* Durch Behandeln von Trichlormethylsulfonsäure mit Natriumamalgam (KOLBE, A. 54, 174); bei der Einwirkung von concentrirter Salpetersäure auf Rhodanmethyl (MUSPRATT, A. 65, 261) oder Methylbisulfid (PRATT, J. 1850, 453). Beim Erhitzen von Jodmethyl mit Natriumsulfitlösung entsteht das Doppelsalz $4\text{CH}_3.\text{SO}_3\text{Na}.\text{NaJ}$ (COLLMANN, A. 148, 105).

Syrup, zersetzt sich oberhalb 130° . — Das Kalisalz zersetzt sich beim Erhitzen festem Kali nach der Gleichung: $\text{CH}_3.\text{SO}_3\text{K} + 3\text{KOH} = \text{H}_2 + \text{K}_2\text{CO}_3 + \text{K}_2\text{SO}_4$ (BLOT, J. 1869, 336). — Die Salze sind sehr leicht löslich in kaltem Wasser, sehr in kaltem Alkohol.

$4\text{CH}_3.\text{SO}_3\text{Na}.\text{NaJ}$ (C.). — $\text{K}.\bar{\text{A}}$ (bei 100°). Seidenglänzende Fasern (aus Alkohol 96%) (K.); — $\text{CH}_3.\text{SO}_3\text{K}.\text{CH}_3.\text{SO}_3\text{H}$ (bei 100°). Grobe, zerfließliche, vierseitige Prismen — $\text{Ba}\bar{\text{A}}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (M.). Hält $1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ (C.). — $\text{Pb}\bar{\text{A}}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Rhombische Prismen Blättchen (C.). — $\text{Cu}\bar{\text{A}}_2 + 5\text{H}_2\text{O}$. Rhombische Tafeln (M.; C.). — $\text{Ag}\bar{\text{A}}$. Blättchen

Chlorid $\text{CH}_3.\text{SO}_2\text{Cl}$. — *Darstellung.* Aus Methylsulfonsäure und PCl_5 (CARL, 114, 142). — Flüssig. Siedep.: $150-153^\circ$.

Chlormethylsulfonsäure $\text{CH}_2\text{Cl}.\text{SO}_3\text{H}$ entsteht beim Behandeln von Trichlormethylsulfonsäure mit Zink und Schwefelsäure, oder mit elektrolytischem Wasser in saurer Lösung (KOLBE, A. 54, 168). — Stark saurer Syrup. Die Salze krystallisiren. Während in saurer Lösung die Reduktion der Trichlormethylsulfonsäure bei der Bildung des Monochlor-Derivates stehen bleibt, erhält man in neutraler oder alkalischer Lösung (beim Behandeln mit Natriumamalgam) Methylsulfonsäure.

$\text{CH}_2\text{ClSO}_3\text{K}$ (bei 100°). Nadeln, unlöslich in absolutem Alkohol. — $\text{Pb}\bar{\text{A}}_2 + \text{H}_2\text{O}$.

Dichlormethylsulfonsäure $\text{CHCl}_2.\text{SO}_3\text{H}$. — *Bildung.* Das Zinksalz entsteht beim Auflösen von Zink in Trichlormethylsulfonsäure (KOLBE, A. 54, 164); das Kalisalz bildet sich beim Erhitzen von Chloroform mit einer Lösung von Kaliumsulfat 180° (STRECKER, A. 148, 92). — Salze: Kleine zerfließliche Prismen. — $\text{CHCl}_2.\text{SO}_3\text{K}$. Schuppen, fast unlöslich in kaltem absoluten Alkohol. — $\text{Ag}\bar{\text{A}}$. Kleine Krystalle.

Chlorid $\text{CHCl}_2.\text{SO}_2\text{Cl}$. — *Bildung.* Beim Behandeln von Trichlormethylsulfonsäure mit SO_2 , H_2S , SnCl_2 u. s. w. (KOLBE). — Sehr unbeständig. Zersetzt sich mit Kali in KCl und $\text{CHCl}_2.\text{SO}_3\text{K}$ um.

Trichlormethylsulfonsäure $\text{CCl}_3.\text{SO}_3\text{H} + \text{H}_2\text{O}$. — *Darstellung.* Man erhält das Kaliumsalz durch Digeriren des Chlorides $\text{CCl}_3.\text{SO}_2\text{Cl}$ mit Kalilauge (KOLBE, A. 54, 15). Aeusserst zerfließliche kleine Prismen. Schmilzt bei 130° im Krystallwasser. Nicht flüchtig. Starke Säure; sehr beständig. Wird durch Kochen mit conc. Salpetersäure, Königswasser oder CrO_3 nicht verändert. Nur Reduktionsmittel wirken leicht ein und bewirken eine Elimination des Chlors.

$\text{CCl}_3.\text{SO}_3\text{K} + \text{H}_2\text{O}$. Dünne Tafeln, löslich in Wasser und Alkohol. Zerfällt erst oberhalb 300° glatt: $\text{CCl}_3.\text{SO}_3\text{K} = \text{KCl} + \text{COCl}_2 + \text{SO}_2$. — $\text{Ba}\bar{\text{A}}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (bei 100°). Blättchen Tafeln. — $\text{Pb}\bar{\text{A}}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. — $\text{Cu}\bar{\text{A}}_2 + 5\text{H}_2\text{O}$. Blaue Tafeln. — $\text{Ag}\bar{\text{A}} + \text{H}_2\text{O}$. Prismen

Isoamyläther $\text{C}_5\text{H}_{11}.\text{CCl}_3.\text{SO}_3$. — *Darstellung.* Aus dem Chlorid und Isoamylalkohol (CARIUS, A. 113, 36). — Oel. Zersetzt sich bei 150° .

Chlorid $\text{CCl}_3.\text{SO}_2\text{Cl}$. — *Bildung.* Bei der Einwirkung von feuchtem Chlor auf Aceton (BERZELIUS, MARCET, Gilbert Ann. 48, 161; KOLBE, A. 54, 148). — *Darstellung.* $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ werden mit 500 g HCl , 200 g HNO_3 und 30 g CS_2 übergossen. Die anfangs milchige Mischung bleibt 8 Tage lang stehen, dann giebt man Wasser hinzu und filtrirt (LOEW, Z. 18

$\text{CCl}_3 + 10\text{Cl} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{CCl}_3\text{SO}_2\text{Cl} + 4\text{HCl} + \text{SO}_2$. — Camphorartige Krystalle; Schmelzp.: 135° ; sublimiert unzersetzt. Siedep.: 170° ; zerfällt beim Destilliren mit conc. H_2SO_4 : $\text{CCl}_3\text{SO}_2\text{Cl} + \text{H}_2\text{O} = (\text{CO})\text{Cl}_2 + \text{SO}_2 + 2\text{HCl}$. Wird von Wasser nur langsam zersetzt, rascher durch Alkalien. Beim Kochen mit Weingeist zerfällt $\text{CCl}_3\text{SO}_2\text{Cl}$ in $\text{CCl}_4 + \text{SO}_2$ (CARIUS, A. III, 105).

Bromid $\text{CCl}_3\text{SO}_2\text{Br}$. — *Bildung*. Bei der Einwirkung von Brom auf Trichlormethylsulfonsäure. $\text{CCl}_3\text{SO}_2\text{H} + \text{Br}_2 = \text{CCl}_3\text{SO}_2\text{Br} + \text{HBr}$ (LOEW, Z. 1869, 82). — Leichter zersetzbar als das Chlorid. Zerfällt beim Erhitzen mit Alkohol auf 110° in SO_2 und Bromchloroform. $\text{CCl}_3\text{SO}_2\text{Br} = \text{SO}_2 + \text{CCl}_3\text{Br}$ (LOEW, Z. 1869, 624).

Nitrit $\text{CCl}_3\text{SO}_2(\text{NO}_2)$ entsteht aus Trichlormethylsulfonsäure und Salpetersäure. $\text{CCl}_3\text{SO}_2\text{H} + \text{NO}_2\text{H} = \text{CCl}_3\text{SO}_2(\text{NO}_2) + \text{H}_2\text{O}$. — Es ist fest, unlöslich, mit Wasserdämpfen leicht und von heftigem Geruch (LOEW, Z. 1869, 83).

2. Schwefligeäthyläther $\text{SO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$. — *Darstellung*. Man lässt auf 500 g Chloroform, der auf 60° erwärmt ist, in 180 g absoluten Alkohol tropfen. Man erwärmt noch eine Stunde bei 60° und destillirt. Das über 150° Uebergehende wird mit etwas absolutem Alkohol versetzt, längere Zeit stehen gelassen und dann fraktionirt (WARLITZ, A. 143, 74). — Siedet bei $161,3^\circ$, spec. Gew. = 1,1063 bei 0° (CARIUS, J. pr. [2] 2, 279). Verhalten: CARIUS, A. 110, 221.

Äthylschweflige Säure. Ihr Kaliumsalz $\text{SO} \begin{smallmatrix} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{OK} \end{smallmatrix}$ erhält man beim Zerlegen des schwefligsauren Aethers mit Kali, in der Kälte (WARLITZ). Es krystallisirt in Schuppen; sehr unbeständig. — Beim Behandeln des Schwefligsäureäthyläthers mit PCl_5 entsteht das

Chlorid der äthylschwefligen Säure $\text{SO} \begin{smallmatrix} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{Cl} \end{smallmatrix}$. Es siedet bei 122° , zerfällt in Wasser in HCl , SO_2 und Alkohol und giebt mit PCl_5 bei 180° Thionylchlorid und Äthylchlorid. $\text{SO}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{Cl} + \text{PCl}_5 = \text{SOCl}_2 + \text{POCl}_3 + \text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ (MICHAELIS, SCHUMANN, Z. 7, 1074).

Äthylsulfonsäure $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_3\text{OH}$. — *Bildung*. Bei der Oxydation von Mercaptan $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$ (LÖWIG, WEIDMANN, P. 49, 329; KOPP, A. 35, 346), Rhodanäthyl (MUSPRATT, A. 5, 258), Äthylbisulfid (MUSPRATT, A. 76, 289) mit NH_3 ; aus Jodäthyl und Kalium- (STRECKER, 148, 90; GRÄBE, A. 146, 37). — Die freie Säure bildet eine zerfließende krystallinische Masse, die sehr beständig ist.

$\text{NaC}_2\text{H}_5\text{SO}_3$ bei 100° (KOPP). — Beim Erhitzen von $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ mit einer concentrirten Lösung von Na_2SO_3 auf 140° erhält man das Salz $4\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_3\text{Na} + \text{NaJ}$ (BENDER, A. 148, 96). — $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_3\text{K} + \text{H}_2\text{O}$. Blätter (L., W.; K.). — $\text{Ca}\bar{\text{A}}_2$ (bei 100°) (K.). — $\text{Ba}\bar{\text{A}}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Tafeln oder Prismen (K.; M.). Leicht löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol. — $\text{Zn}\bar{\text{A}}_2 + 7\text{H}_2\text{O}$ (L., W.). — $\text{Hg}\bar{\text{A}}_2 + \text{HgO}$. Unlöslich (CLAERSON, J. pr. [2] 15, 206). — $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_3\text{Pb} + \text{H}_2\text{O}$. Blättchen (M.). — $\text{Cu}\bar{\text{A}}_2 + 5\text{H}_2\text{O}$ (L., W.; M.). — $\text{Ag}\bar{\text{A}}$ (L., W.).

Das Kalisalz, mit festem Kali erhitzt, zersetzt sich nach der Gleichung: $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_3\text{K} + \text{KHO} = \text{C}_2\text{H}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ (BERTHELOT).

Äthylsulfonsäuremethyläther $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_3\text{OCH}_3$. — *Bildung*. Aus $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_3\text{Cl}$ und CH_3NaO . — Bei $197,5$ – $200,5^\circ$ siedende Flüssigkeit (CARIUS, J. 1870, 728).

Äthylsulfonsäureäthyläther $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_3\text{OC}_2\text{H}_5$. — *Bildung*. Aus dem Chlorid der Äthylsulfonsäure und Natriumalkoholat (CARIUS, J. 1870, 726); aus Jodäthyl und Natriumäthylat (KURBATOW, A. 173, 7). — Flüssig, Siedep.: $213,4^\circ$ (cor.), spec. Gew. = 1,1712 bei 0° .

Äthylsulfonsäurechlorid $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_3\text{Cl}$ stellt man durch Zusammenreiben von Äthylsulfonsäurem Natrium mit PCl_5 dar (GERHARDT, CHANCEL, J. 1852, 434). — Bei 175° (cor.) siedende Flüssigkeit; spec. Gew. = 1,357 bei $22,5^\circ$ (CARIUS, J. 1870, 727). — Reagirt mit Natriumalkoholaten Aether der Äthylsulfonsäure. — PCl_5 wirkt nach der Gleichung: $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_3\text{Cl} + \text{PCl}_5 = \text{C}_2\text{H}_5\text{Cl} + \text{SOCl}_2 + \text{POCl}_3$ (CARIUS, A. 114, 142).

α -Chloräthylsulfonsäure $\text{CH}_3\text{CHClSO}_3\text{OH}$. Das Natriumsalz dieser Säure entsteht beim Erhitzen von Chloräthyliden CH_3CHCl_2 mit Natriumsulfitlösung auf 140° . — Dieselbe bildet in Alkohol lösliche, beständige Blättchen (BUNTE, A. 170, 317; KIND, Z. 16, 165; vergl. STÄDEL, Z. 1868, 272).

β -Chloräthylsulfonsäure $\text{CH}_3\text{ClCH}_2\text{SO}_3\text{H}$. — *Bildung*. Bei der Oxydation von Äthylchlororhodanid $\text{CH}_3\text{ClCH}_2\text{SCN}$ durch rauchende Salpetersäure (JAMES, J. pr. [2] 1, 333). — Acetate zerfließliche Krystalle. Zersetzt sich nicht beim Kochen mit

Wasser. Beim Erhitzen mit Ammoniak im Rohr auf 100° entsteht Taurin $\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$ (KOLBE). — $\text{Ba}(\text{C}_2\text{H}_4\text{ClSO}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. Glänzende Nadeln (JAMES). — A. Große rhombische Tafeln (KOLBE).

Das Chlorid $\text{CH}_2\text{Cl.CH}_2\text{SO}_2\text{Cl}$ entsteht aus Chloräthyl und SO_2 , neben Verbindungen (PURGOLD); bei der Einwirkung von PCl_5 auf isäthionsaure Sa A. 122, 38) oder auf Aethylendisulfonsäurechlorid (KÖNIGS, B. 7, 1163) $\text{CH}_2(\text{SO}_2\text{Cl}) + \text{PCl}_5 = \text{CH}_2\text{Cl.CH}_2\text{SO}_2\text{Cl} + \text{SOCl}_2 + \text{POCl}_3$. — Senfölig riech. Siedep.: 200° (K.); $125-127^{\circ}$ bei 30 mm (KÖNIGS). Wird von Wasser in äusserst langsam zersetzt. Beim Erhitzen mit absolutem Alkohol entsteht kein sulfonsäureäther. — PCl_5 wirkt bei 200° langsam ein und bildet Aethylenchlorid.

3. Isopropylsulfonsäure $(\text{CH}_3)_2\text{CH.SO}_2\text{OH}$. — *Bildung*. Aus Isopropylmercaptan und Salpetersäure (CLAUS, B. 5, 660; 8, 533). — Krystallinisch, schmilzt unter 100°. Salze sind äusserst löslich.

4. Butylsulfonsäure $\text{C}_4\text{H}_9\text{SO}_3\text{H}$. — *Bildung*. Durch Oxydation von norm. Mercaptan mit HNO_3 (GRABOWSKY, A. 175, 344). — Dicker Syrup, leicht in Wasser und Alkohol, viel schwerer in Aether. — $\text{NaC}_4\text{H}_9\text{SO}_3$. Tafeln. — $\text{Ca}\bar{\text{A}}_2$, $\text{Ba}\bar{\text{A}}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Ziemlich grosse Blätter (vergl. A. 171, 253). — $\text{Pb}\bar{\text{A}}_2$. Blättchen, löslich in Alkohol; — $\text{Pb}\bar{\text{A}}_2 + 2\text{Pb}(\text{OH})_2$. Undeutlich krystallinisches Pulver, ziemlich löslich in Wasser. — $\text{Cu}\bar{\text{A}}_2 + 5\text{H}_2\text{O}$. — $\text{Ag}\bar{\text{A}}$. Blättchen.

Isobutylsulfonsäure $\text{C}_4\text{H}_9\text{SO}_3\text{H}$. — *Bildung*. Bei der Oxydation von Isobutylmercaptan mit Salpetersäure (MYLIUS, B. 5, 978). — Die freie Säure ist ein Syrup. Salze sind sehr leicht löslich in Wasser. $\text{Ba}(\text{C}_4\text{H}_9\text{SO}_3)_2$. Nadeln. — $\text{Ag}\bar{\text{A}}$. Schmelzpunkt $189-191^{\circ}$ (PAULY, B. 10, 42).

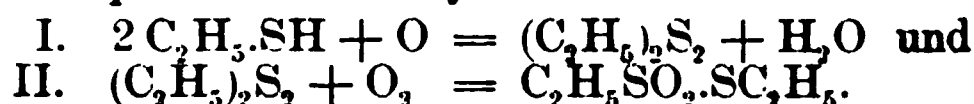
5. Isoamylsulfonsäure $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{SO}_3\text{H}$. — *Bildung*. Bei der Einwirkung von SO_2 auf Isoamylmercaptan (ERDMANN, GERATHEWOHL, J. pr. 34, 447) oder auf Isoamylcyanid (MEDLOCK, A. 69, 224). — Die freie Säure ist ein Syrup, der im Vacuum krystallinisch erstarrt. — $\text{Ba}(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{SO}_3)_2$ (bei 100°). Blättchen. Löslich in 10 Vol. von 19° (E., G.). — $\text{Cu}\bar{\text{A}}_2$. Blättchen (aus absolutem Alkohol) (M.). — $\text{Ag}\bar{\text{A}}$. Tafeln (E., G.).

Chlorid $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{SO}_2\text{Cl}$. Destillirt nicht unzersetzt (ENGELHARDT, J. 186).

6. Hexylsulfonsäure $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{SO}_3\text{H}$. — *Bildung*. Bei der Oxydation von Hexylmercaptan (PELOUZE, CAHOUS, A. 127, 192). — Syrup. — $\text{Ba}(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{SO}_3)_2$. Schuppen.

3. Thiosulfonsäuren $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{S}^{\text{VI}}\text{O}_2\text{SH}$.

Bis jetzt sind hauptsächlich die Aether dieser Säuren bekannt. Sie entstehen durch die Oxydation von Mercaptanen oder Alkyldisulfiden mit verdünnter Salpetersäure.



Durch Oxydation mit Salpetersäure gehen sie in Sulfonsäuren über. $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH} + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 = 2\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_3\text{H}$, — während sie durch Reduktionsmittel (Zink u. Salpetersäure) zu Disulfiden, resp. Mercaptanen reducirt werden.

1. Thiomethylsulfonsäuremethylläther $(\text{CH}_3\text{SO})_2 = \text{CH}_3\text{SO}_2\text{SCH}_3$. — *Bildung*. Beim Erwärmen von Methylbisulfid mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,2), die mit 1 Vol. Wasser verdünnt ist (LUKASCHWICZ, Z. 1860, 641). — Oel. Verhält sich wie die analoge Aethylverbindung. Geht durch verdünnte HNO_3 sehr leicht in Methylsulfonsäure über.

2. Thioäthylsulfonsäureäthylläther $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}_2\text{O}_2 = \text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_2\text{SC}_2\text{H}_5$. — Beim Erwärmen von Mercaptan mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,23) (LÖNNER, MANN, A. 35, 343; KOPP, daselbst) oder von Aethylbisulfid in verdünnter HNO_3 (LUKASCHWICZ, Z. 1868, 641).

Höchst unangenehm, zwiebelartig riechende Flüssigkeit. Mit Wasserdampf destillirt unter starker Zersetzung bei $130-140^{\circ}$; spec. Gew. = 1,24. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Wird von starker Salpetersäure in Aethylsulfonsäure übergeführt. — Beim Behandeln mit Kalilauge (spec. Gew. = 1,2) entstehen Aethylthioäthylsulfonsäures und äthylthioäthylsulfonsäures Salz $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_2\text{K}$ (PAULY, OTTO, B.

Zink und verdünnter H_2SO_4 zu Aethyldisulfid und dann zu Mercaptan reducirt (IEWICZ).

Natronsalt dieser Säure entsteht leicht bei der Einwirkung von Aethylsulfonid auf Schwefelnatrium. $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_2\text{Cl} + \text{Na}_2\text{S} = \text{C}_2\text{H}_5\text{S}_2\text{O}_2\text{Na} + \text{NaCl}$. Es giebt ein leicht zersetzbares Chlorid $\text{C}_2\text{H}_5\text{S}_2\text{O}_2\text{Cl}$ (SPRING, B. 7, 1162).

4. Unterschweiflige Säure Aether.

unterschweiflige Säure $\text{C}_2\text{H}_5\text{S.SO}_2\text{OH}$. — *Bildung*. Das Natronsalt entsteht neben von $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ mit einer Lösung von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. $\text{NaS.SO}_2\text{ONa} + \text{C}_2\text{H}_5\text{Br} = \text{C}_2\text{H}_5\text{S.SO}_2\text{ONa} + \text{NaBr}$ (BUNTE, B. 7, 646); durch Einwirkung von Jod auf ein Gemenge Mercaptan und Na_2SO_3 (SPRING, B. 7, 1162); aus Schwefeläthyl und concentrirter NaOH (SMITH, J. 1869, 352).

Natronsalt bildet sechsseitige Blättchen; es zerfällt, mit Salzsäure gekocht, in Aether und Natriumsulfit. Bei der trocknen Destillation giebt es Aethyldisulfid und reines Natron (resp. $\text{SO}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4$). Es giebt mit HgCl_2 einen weissen Niederschlag, der rasch in $\text{C}_2\text{H}_5\text{SHgCl}$ übergeht. Bei der Einwirkung von Natrium entsteht Mercaptan und unterschweifliges Salz. — Das Natronsalt giebt mit PCl_5 ein Chlorid $\text{C}_2\text{H}_5\text{S}_2\text{O}_2\text{Cl}$, aber beim Erwärmen zersetzt: $2\text{C}_2\text{H}_5\text{S}_2\text{O}_2\text{Cl} = (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}_2 + \text{SO}_2 + \text{SO}_2\text{Cl}_2$.

Nach RAMSAY (B. 8, 764) soll bei dieser Reaktion POCl_3 und $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}_2$, aber kein SO_2 auftreten. — $\text{Ba}(\text{C}_2\text{H}_5\text{S}_2\text{O}_2)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. Rechteckige Tafeln (SMITH).

5. Sulfinsäuren $(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})_2\text{SO.OH}$.

Säuren entstehen bei der Einwirkung von SO_2 (oder von SO_3) auf Zinkalkyle. $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 + 2\text{SO}_2 = (\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_2)_2\text{Zn}$. — Oder: $2\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 + 2\text{SO}_2 = (\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_2)_2\text{Zn} + \text{H}_2$. Leichter werden sie erhalten durch Behandeln einer alkoholischen Lösung Sulfonsäurechloride mit Zinkstaub $2\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_2\text{Cl} + 2\text{Zn} = (\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_2)_2\text{Zn} + \text{ZnCl}_2$ (OTTO, B. 9, 1584).

freie Säuren sind wenig beständig. Durch Oxydation gehen sie leicht in Sulfonsäuren über; schon bei der Einwirkung von Chlor oder Brom auf ihre Salze entstehen Sulfonsäurederivate: $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_2\text{Na} + 2\text{Br} = \text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_3\text{Br} + \text{NaBr}$. — Durch Behandeln der Salze mit Alkyljodüren entstehen Sulfone $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_2\text{Na} + \text{C}_2\text{H}_5\text{J} = (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SO}_2 + \text{NaJ}$ (Sulfide).

Äthylsulfinsäure $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{H}$. Die freie Säure reagirt stark sauer; ihre wässrige Lösung zersetzt sich sehr leicht unter Abscheidung von Schwefel (HOBSON, A. 106, 287). $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{H} + \text{H}_2\text{O}$ (bei 100°). — $\text{Ca}\bar{\text{A}}$ (bei 100°), amorph. — $\text{Ba}\bar{\text{A}}$ (bei 100°), Würfel. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $\text{Zn}\bar{\text{A}}$, amorph; sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol.

Trichlormethylsulfinsäure $\text{CCl}_3\text{SO}_2\text{H}$ entsteht beim Durchleiten von H_2S durch alkoholische Lösung von Trichlormethylsulfonsäurechlorid $\text{CCl}_3\text{SO}_2\text{Cl} + \text{H}_2\text{S} = \text{CCl}_3\text{SO}_2\text{H} + \text{HCl} + \text{S}$ (LÖW, Z. 1869, 82 u. 624) oder bei der Einwirkung von Kaliumjodid auf jenes Chlorid: $\text{CCl}_3\text{SO}_2\text{Cl} + \text{K}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{CCl}_3\text{SO}_2\text{H} + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{HCl}$ (A. 161, 149).

freie Säure krystallisirt in Nadeln. Sie ist wenig beständig, ebenso ihre Salze. Das Natriumsalt verwandelt sich, bei anhaltendem Kochen mit Wasser, in dichlorsulfonsäures Natrium: $\text{CHCl}_2\text{SO}_2\text{K} + \text{H}_2\text{O} = \text{CHCl}_2\text{SO}_3\text{K} + \text{HCl}$. Chlor, Brom oder Salpetersäure bilden Trichlormethylsulfinsäure oder deren Salzen Chlorid, Bromid oder Nitrit der Trichlorsulfonsäure $\text{CCl}_3\text{SO}_2\text{H} + \text{Cl}_2 = \text{CCl}_3\text{SO}_2\text{Cl} + \text{HCl}$.

Äthylsulfinsäure $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_2\text{H}$. — *Bildung*. Aus Zinkäthyl und SO_2 (WISCHN. A. 4; vgl. HOBSON, A. 102, 76). Das Natriumsalt entsteht bei der Oxydation von Mercaptid durch trocknen Sauerstoff (CLAESSON, J. pr. [2] 15, 199).

freie Säure ist syrupartig. Sie liefert beim Erhitzen mit Salpetersäure H_2SO_4 , neben aus Aethylsulfonsäure (CLAESSON, J. pr. [2] 15, 222). Nach ZUCKSCHWERDT hierbei Sulfonsäure und die Verbindung $\text{C}_6\text{H}_5\text{NS}_2\text{O}_2$. — Durch Erhitzen einer alkoholischen Lösung des Natriumsalzes mit Chloressigäther erhält man den Aethylsulfonäther $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$.

$\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_2\text{Na}$ krystallisirt aus absol. Alkohol wasserfrei (C.) — $\text{Ba}(\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_2)_2$ (bei 100°), Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol. — $\text{Zn}\bar{\text{A}} + \text{H}_2\text{O}$ aus Alkohol. — $\text{Pb}\bar{\text{A}}$. *Bildung*. Aus Bleiäthyl PbC_2H_5_2 und SO_2 (FRANKLAND, CE. A. 12, 486). — $\text{Cu}\bar{\text{A}} + x\text{H}_2\text{O}$, blassgrüne, krystallinische Krusten. Zerfließlich.

Verliert im Vacuum, über H_2SO_4 , alles Krystallwasser (W.) — $\text{Ag}\bar{\text{A}}$, Blättchen schwer in Wasser löslich (W.).

Beim Behandeln der Aethylsulfonsäure mit HNO_3 (spec. Gew. = 1,4) entsteht Aethylsulfonsäure, die Verbindung $\text{C}_2\text{H}_5\text{NS}_3\text{O}_7 = \text{NO}(\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_2)_3$. Dieselbe aus Alkohol in Tafeln oder Blättern, schmilzt bei $81,5^\circ$, löst sich wenig in kaltem Wasser. Beim Erhitzen mit Salzsäure, im zugeschmolzenen Rohr, zerfällt sie in NH_3 und Aethylsulfonsäure; beim Erhitzen mit PCl_5 im Rohr entsteht $\text{C}_2\text{H}_4\text{ClSO}_2\text{Cl}$ (ZUCKER, A. 174, 308).

3. Isobutylsulfonsäure $\text{C}_4\text{H}_9\text{SO}_2\text{H}$. — *Bildung.* Aus Isobutylsulfonsäure Zinkstaub (PAULY, B. 10, 942). — Die Säure ist flüssig. Das Zinksalz $\text{Zn}(\text{C}_4\text{H}_8\text{SO}_2)_2$ krystallisirt aus Alkohol in wasserfreien Blättchen. Es löst sich wenig in kaltem Wasser oder Weingeist, reichlich in heissem. Durch nascirenden Wasserstoff geht die Säure in Isobutylmercaptan $\text{C}_4\text{H}_9(\text{SH})$ über.

6. Selensäureäther.

Aethylselensäure $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}.\text{SeO}_2.\text{OH}$. — *Bildung.* Aus Selensäure und Aethylalkohol. Sehr unbeständig, von den Salzen ist das Strontiansalz am beständigsten (SPL. 1, 244). — Die Salze können mit äthylschwefelsauren Salzen zusammengebracht werden. — $\text{K}.\text{C}_2\text{H}_5\text{SeO}_4$ Schuppen, unlöslich in absolutem Alkohol. — $\text{Sr}.\bar{\text{A}}$, Tafeln. — $\text{Cu}.\bar{\text{A}}$, Blättchen.

7. Derivate der selenigen Säure.

1. Methylselinsäure $\text{CH}_3.\text{SeOOH}$. — *Bildung.* Bei der Oxydation von Selenmethyl $(\text{CH}_3)_2\text{Se}$ mit Salpetersäure. — Die Säure krystallisirt, schmilzt bei 100° , zerfließlich, leicht löslich in Alkohol und giebt mit HCl eine krystallisirte Verbindung $\text{CH}_3\text{SeO}_2\text{H}.\text{HCl}$ (WÖHLER, DEAN, A. 97, 6). — $\text{Ag}.\text{CH}_3\text{SeO}_2$, Prismen.

2. Aethylselinsäure $\text{C}_2\text{H}_5.\text{SeO}_2\text{H}$. — *Bildung.* Aus $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Se}$ und HNO_3 . Die Verbindung $\text{C}_2\text{H}_5.\text{SeO}_2\text{H}.\text{HCl}$ bildet grofse, monokline Krystalle (RATHKE, A. 102, 337).

8. Phosphorsäureäther.

1. Methylphosphorsäure $\text{CH}_3\text{O}.\text{PO}(\text{OH})_2$ entsteht, neben wenig Dimethylphosphorsäure, beim Eintröpfeln von Holzgeist in POCl_3 (SCHIFF, A. 102, 337). — CH_3PO_3 , Blätter. — $\text{Ba}\bar{\text{A}} + 2\text{H}_2\text{O}$, Blätter.

Dimethylphosphorsäure $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{PO}(\text{OH})$ bildet sich in vorwiegender Menge, wenn man POCl_3 in Holzgeist giefst. — Die freie Säure ist ein Syrup; ihre Salze sind löslicher als jene der Methylphosphorsäure (Trennung) (SCHIFF, A. 102, 334). — $\text{Ca}.\bar{\text{A}}$ (bei 100°) Drusen. — $\text{Ba}.\bar{\text{A}}$ (bei 150°) Blättchen, fast unlöslich in Alkohol. — $\text{Pb}.\bar{\text{A}}$, Blätter.

Dithiophosphorsäuremethyläther $(\text{CH}_3)_3\text{PO}_2\text{S}_2$ entsteht, neben $(\text{CH}_3)_3\text{PO}_4$, beim Uebergießen von 1 Thl. P_2S_5 mit 5 Thln. Holzgeist (KOWALEVSKY, A. 102, 334). Wasser zieht die zweite Verbindung aus und hinterlässt das dithiophosphorsäuremethyläther als in Wasser wenig lösliches Oel. Dasselbe giebt mit PCl_5 die Verbindung $(\text{CH}_3)_3\text{POS}_2\text{Cl}$ (?).

Dithiodimethylphosphorsäure $(\text{CH}_3)_2\text{PHO}_2\text{S}_2$ ist eine zähe Flüssigkeit, die schon unter 100° zersetzt. Sie ist zweibasisch, ihre Salze krystallisiren (KOWALEVSKY, A. 102, 334). — $\text{Pb}[\text{PO}_2\text{S}_2(\text{CH}_3)_2]_2$ Prismen (aus Alkohol). Schmilzt unter 100° .

2. Phosphorsäureäthyläther $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{PO}_4$. — *Bildung.* Aus $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ und Ag_3PO_4 (MONT, A. 91, 376); aus POCl_3 und $\text{C}_2\text{H}_5.\text{NaO}$ (LIMPRICHT, A. 134, 347); bei der Einwirkung von diäthylphosphorsaurem Blei (VÖGELI, A. 69, 190); aus P_2O_5 und absolutem Alkohol (CARIUS, A. 137, 121). — Flüssig, Siedep.: 215° ; (203° im Wasserstoffstrom) (HAUS, A. Spl. 6, 265); spec. Gew. = 1,072 bei 12° . Zersetzt sich mit Wasser in Ethylphosphorsäure und Ethylphosphorsäure.

Diäthylphosphorsäure $\text{PO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2.\text{OH}$ bildet sich bei der Einwirkung von absolutem Alkohol, neben $\text{PO}_4(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ (VÖGELI, A. 69, 183). Die freie Säure zerfällt beim Abdampfen. Einbasisch. — $\text{Ca}[\text{PO}_4(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$ Nadeln. — $\text{Pb}\bar{\text{A}}$, Nadeln bei 180° . Leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol.

Chlorid $(C_2H_5O)_2PO.Cl$ entsteht aus 1 Mol. $POCl_3$ und 2 Mol. C_2H_5O . Es ist ersetzt flüchtig (WICHELHAUS, A. Spl. 6, 264). Es entsteht auch bei der Einwirkung von Chlor auf phosphorigsaures Aethyl.

Bromid $(C_2H_5)_2PO.Br$. — *Bildung*. Aus Phosphorigsäureäthyläther und Brom (CARUS, A. Spl. 6, 269). — Nicht flüchtig.

Aethylphosphorsäure $(C_2H_5)_2H_2PO_4$. — *Darstellung*. Man erwärmt einige Minuten eine Mischung gleicher Theile Alkohol (von 95%) und syrupdicker Phosphorsäure auf 60° und dünnt mit Wasser und neutralisirt mit $BaCO_3$ (PELOUZE, A. 6, 129; LIEBIG, A. 6, 129). Entsteht auch bei der Einwirkung von P_2O_5 auf Aether oder absoluten Alkohol und von syrupdicker Phosphorsäure auf Aether (VÖGELI, J. 1847/48, 694). — Syrup. beim Erhitzen in Aether $(C_2H_5)_2O$, Alkohol, C_2H_4 etc.

Salz: CHURCH, J. 1865, 472. $Ca.C_2H_5PO_4 + 2 H_2O$ Blättchen (P.) — $Ba\bar{A} + 6 H_2O$ rhombische Säulen. 100 Theile Wasser lösen bei 20° 6,72 Theile; bei 40° 9,36 Theile; bei 60° 8,08 Theile; bei 80° 4,49 Theile; bei 100° 2,80 Theile Salz (P.). Bei 100° mit 1 H_2O , bei 50—60° mit 7 H_2O (CH.). — $Hg_2\bar{A} + H_2O$ (CH.) — schwer löslich in Wasser (P.) — $3 C_2H_5PO_4.A\bar{A}_2O_3$. — $Fe_2\bar{A}_3 + 3 H_2O$; — $FeAl\bar{A}_3 + 3 H_2O$; — $Ag_2\bar{A} + H_2O$.

Aethylphosphorsäurechlorid $C_2H_5O.PO.Cl_2$. — *Bildung*. Aus äquivalenten $POCl_3$ und Alkohol; durch Einleiten von Chlor in eine Mischung von 1 Mol. $POCl_3$ und 2 Mol. Alkohol, nach den Gleichungen: $PCl_3 + 2 C_2H_5.OH = (C_2H_5O)_2PCl + (C_2H_5O)_2PCl + Cl_2 = (C_2H_5O)POCl_2 + C_2H_5Cl$ (WICHELHAUS, A. Spl. 6, 265). $POCl_3$ und Phosphorsäureäther bei 110° (CHAMBON, J. 1876, 205). $(C_2H_5)_2PO_4 + 3(C_2H_5O)PO.Cl_2$. — In Wasser unlösliches Oel, siedet im Wasserstoffstrome bei 167°; zersetzt sich mit Wasser in HCl und Aethylphosphorsäure (WICHELHAUS). Bei 160° in C_2H_5Cl , $POCl_3$ und P_2O_5 (CH.)

Phosphorsäureäthyläther $(C_2H_5)_2PO_2S$. — *Bildung*. Aus $PSCl_3$ und absoluten Alkohol (CARIUS, A. 119, 291); aus $PSCl_3$ und $C_2H_5.NaO$ (CHEVRIER, Z. 1869, 413); aus PBr_3 und Alkohol (MICHAELIS, B. 5, 4). — Flüssig, riecht nach Terpentinöl; unlöslich; nur mit Wasserdampf destillirbar. Concentrirte Schwefelsäure bildet die Salze der Meta- und Pyrophosphorsäure (CARIUS).

Diäthylphosphorsäure $(C_2H_5)_2PHO_2S$ entsteht, neben dithiophosphorsaurem Aethyläther, bei der Einwirkung von P_2S_5 auf Alkohol. $5 C_2H_5.OH + P_2S_5 = (C_2H_5)_2PHO_2S + (C_2H_5)_2PHOS_2 + 2 H_2S$ (CARIUS, A. 112, 196). Sie ist ein stark sauer reagirendes, unlösliches Salz. Ihre Salze sind sehr beständig.

Triäthylphosphorsäure $C_2H_5.PH_2O_2S$ entsteht aus $PSCl_3$ und Alkohol. — In Wasser unlösliches und darin untersinkendes Oel; lässt sich nur im Dampfstrom destilliren (VÖGELI, J. 1847/48, 695; CHEVRIER, Z. 1869, 413). — $Ba.C_2H_5PSO_3 + \frac{1}{2} H_2O$ (CL.)

Tetraäthylphosphorsäureäthyläther $(C_2H_5)_4POS_2$. — *Bildung*. Aus P_2S_5 und Alkohol (CARIUS, A. 112, 289). — Mit Wasserdämpfen flüchtiges Oel. Durch Behandeln mit Kaliumsulphhydrat entsteht daraus das Kalisalz der

Pentäthylphosphorsäure $(C_2H_5)_5PHO_2S_2$. Die freie Säure bildet eine zähe, unlösliche Flüssigkeit.

Hexäthylphosphorsäureäthyläther $(C_2H_5)_6PS_4$ erhält man durch Mercaptan (oder Natriummercaptid) und P_2S_5 (CARIUS, A. 112, 199). Beim Behandeln mit alkoholischer Kaliumhydroxyd entsteht daraus das Kalisalz der

Heptaäthylphosphorsäure $(C_2H_5)_7PHS_4$. Die freie Säure krystallisirt in gelben Krystallen (CARIUS, J. 1861, 583).

Octäthylphosphorsäureäthyläther $(C_2H_5)_8PO_2Se_2$ entsteht aus P_2Se_3 und absoluten Alkohol. — Dickflüssiges, schweres Oel, das allmählich durch Wasser zersetzt wird (CARIUS, A. 124, 57).

Nonäthylphosphorsäureäthyläther $(C_2H_5)_9P_2O_7$. — *Bildung*. Aus C_2H_5J und pyrophosphorigem Silber. — Nicht ohne Zersetzung flüchtige, in Wasser leicht lösliche Flüssigkeit. Gew. = 1,172 bei 17° (CLERMONT, A. 91, 375).

Decäthylphosphorsäureäthyläther $(C_2H_5)_{10}P_2O_8S_2$ entsteht bei der Einwirkung von H_2SO_4 auf thiophosphorsaures Aethyl: $2(C_2H_5)_4PO_2S + 2 H_2SO_4 = (C_2H_5)_{10}P_2O_8S_2 + 2 H_2O$ (CARIUS). — Nicht unzersetzt siedendes Oel, in Wasser ziemlich leicht löslich mit alkoholischem Kali: $(C_2H_5)_5KP_2O_8S_2$.

Undecäthylphosphorsäureäthyläther $(C_2H_5)_{11}P_2O_8S_3$ entsteht aus $P_2S_5Br_4$ und absoluten Alkohol (MICHAELIS, B. 5, 8).

Pentathiopyrophosphorsaures Aethyl $(C_2H_5)_4P_2O_5S_5$ bildet bei $71,2^\circ$ s Krystalle, die leicht in Dithiodiäthylphosphorsäure $(C_2H_5)_2PHO_2S_2$ übergehen (J. 1861, 586).

Metaphosphorsäureäthyläther $C_2H_5PO_3$ erhielt CARIUS (J. 1861, 586) als 100° siedende Flüssigkeit, bei der Einwirkung von C_2H_5J auf Bleimetaphosphorsäure geht durch Wasser in Aethylphosphorsäure über.

Thiometaphosphorsäureäthyläther $C_2H_5PO_2S$ entsteht bei anhaltender Einwirkung von $(C_2H_5)_3PO_3S$ mit conc. H_2SO_4 .

3. Isoamylphosphorsäure $(C_5H_{11}O)PO(OH)_2$. — *Bildung.* Aus Fuselöl durch dicker H_3PO_4 . — Die Säure krystallisirt, ihre Salze sind meist schwer löslich (A. 99, 57). — $Ba.C_5H_{11}.PO_4$ Schuppen. — $Pb\bar{A}$ pulveriger Niederschlag. — $Cu\bar{A}$ — $Ag_2\bar{A}$ Niederschlag.

Diisoamylphosphorsäure $(C_5H_{11}O)_2PO(OH)$. — *Bildung.* Aus Fuselöl durch phosphor (KRAUT, A. 118, 102). — $Ca.[PO_4(C_5H_{11})_2]_2$, lange Nadeln. 100 Thle. H₂O bei 18° 1,605 Thle. und bei 100° nur 0,873 Thle. des Salzes. — $AgPO_4(C_5H_{11})_2$, $AgPO_4(C_5H_{11})_2.HPO_4(C_5H_{11})_2$.

Thiophosphorsäureamyläther $(C_5H_{11})_3PO_2S$. — *Bildung.* Aus PSO_3 durch triamylat. — Flüssig, destillirt unzersetzt im Dampfström; spec. Gew. = 0,85 (CHEVRIER, Z. 1869, 413).

Thioisoamylphosphorsäure $(C_5H_{11})_2PH_2O_2S$ entsteht aus Isoamylalkohol durch PSO_3 (CHEVRIER).

Dithiodiisoamylphosphorsäure $(C_5H_{11})_2PHO_2S_2$ entsteht, neben perthiophosphorsäurem Isoamyl $(C_5H_{11})_3PS_4$, bei der Einwirkung von P_2S_5 auf Isoamylalkohol (KOWALEVSKY, A. 119, 303). — Die Säure ist ein Syrup. Ihre Salze sind schwer löslich und schmelzen unter 100° . — $Pb[(C_5H_{11})_2PO_2S_2]_2$, monokline Prismen oder Nadeln, Schmelzpunkt: 70° .

Perthiophosphorsäureisoamyläther $(C_5H_{11})_3PS_4$ gelb, dickflüssig und zäh, zerfällt oberhalb 100° unter Bildung von Isoamylsulfid.

9. Phosphorigsäureäther.

1. Methylphosphit-Platinchlorür $(CH_3)_3PO_3.PtCl_2$. — *Bildung.* Aus H_3PO_3 durch $PtCl_2$ (SCHÜTZENBERGER, Bl. 18, 101). — Orangegelbe Nadeln.

$2(CH_3)_3PO_3.PtCl_2$; — $2(CH_3)_3PO_3.PtCl_2.2NH_3$ (SCHÜTZENBERGER, Bl. 18, 101).

Methylphosphorige Säure $CH_3.PH_2O_3$. — *Bildung.* Aus Holzgeist durch PCl_3 (SCHIFF, A. 103, 164). — Fadenziehender Syrup. Mischt sich schwer mit Aether. Die Salze zerfallen beim Kochen mit Wasser und auch schon bei längerem Stehen in wässriger Lösung in Holzgeist und Phosphite. Sie sind meist amorph. — $Ca(CH_3O)_2 + 2H_2O$. — $Ba\bar{A}_2$.

2. Phosphorigsäureäthyläther $(C_2H_5)_3PO_3$ (RAILTON, A. 92, 348). — *Darstellung.* 180—200° entwässertes Natriumalkoholat wird mit wasserfreiem Aether übergossen und mit PCl_3 versetzt. Man decantirt, verjagt den Aether im Wasserbade und im Oelbade, indem fortwährend trockener Wasserstoff durch die Retorte geleitet wird (Z. 1875, 10). — Unangenehm riechende Flüssigkeit, siedet bei 191° (bei 188° im Dampfström), spec. Gew. = 1,075 (R.). Zerfällt mit Kalilauge in Alkohol und phosphorigsaures Salz. Absorbirt direkt Sauerstoff, dabei in phosphorsaures Aethyl übergehend. PCl_3 bildet: $PO(OC_2H_5)Cl_2$, PCl_3 und C_2H_5Cl (GEUTHER, HERGT, J. 1876, 20). $P(C_2H_5)_3O_3 + Br_2 = C_2H_5Br + (C_2H_5O)_2POBr$ (WICHELHAUS, A. Spl. 6, 269).

Verhalten des phosphorigsauren Aethyls: ZIMMERMANN. — Beim Behandeln des phosphorigsauren Aethyls mit wenig Baryt entsteht das krystallisirte Barytsalz der phosphorigen Säure $[(C_2H_5)_2PO_3]_2Ba$, und durch mehr Baryt ein amorphes Barytsalz scheinlich $(C_2H_5)_3PO_3Ba$ (RAILTON).

Aethylphosphit-Platinchlorür $(C_2H_5)_3PO_3.PtCl_2$. — *Bildung.* Aus H_3PO_3 durch $PtCl_2$ (das beim Erhitzen von Platinschwamm mit PCl_3 gebildet wird) und absoluten Alkohol (gelbe Prismen, Schmelzp.: 83°). Aus der alkoholischen Lösung wird durch S erst beim Kochen, alles Chlor als $AgCl$ gefällt. Die Lösung der Verbindung absorbirt C_2H_4 , CO , wobei die öligen Körper $2[(C_2H_5)_3PO_3.PtCl_2].C_2H_4$; $(C_2H_5)_3P$

entstehen. Ebenso erhält man die ölige Verbindung $(C_2H_5)_3PO_3 \cdot PtCl_2 \cdot PCl_3$, welche sich mit absolutem Alkohol umsetzt in Salzsäure und $2(C_2H_5)_3PO_3 \cdot PtCl_2$.

Aus der ätherischen Lösung des Aethylphosphit-Platinchlorürs fällt Ammoniakgas farblose Krystalle von $(C_2H_5)_3PO_3 \cdot PtCl_2 \cdot 2NH_3$.

Verhalten von $(C_2H_5O)_3P \cdot PtCl_2$ gegen Zink, Aetzkali: SCHÜTZENBERGER, *Bl.* 18, 101 u. 148.

$2[(C_2H_5)_3PO_3] \cdot PtCl_2$ Prismen; — $2[(C_2H_5)_3PO_3] \cdot PtCl_2 \cdot 2NH_3$ (*Bl.* 18, 158). —

$POCl_2 \cdot H_5C_2 \cdot 2PtCl_2$. *Bildung.* Aus $PCl_3 \cdot 2PtCl_2$ und Alkohol (COCHIN, *Bl.* 31, 499). — Geht beim Behandeln mit Anilin in $2C_6H_7N \cdot PtCl_2$ über.

Aethylphosphorige Säure $C_2H_5PH_2O_3$. — *Darstellung.* Man gießt tropfenweise PCl_3 in überschüssigen Alkohol (von 36°), verdunstet die Lösung im Vacuum und sättigt mit $BaCO_3$ (WURTZ, *A.* 58, 72). — Die freie Säure ist sehr unbeständig. — $Ba(C_2H_5PHO_3)_2$, amorph. — PbA_2 , glänzende Flitter, löslich in Wasser und Alkohol.

Chlorid der äthylphosphorigen Säure $C_2H_5POCl_2$. — *Bildung.* Aus PCl_3 und absoluten Alkohol (MENSCHUTKIN, *A.* 139, 343). Aus PCl_3 und Phosphorigsäureäther; nach überschüssigen Phosphorigäther tritt Zersetzung in C_2H_5Cl , P und $(C_2H_5)_3PO_4$ ein (CHAMBON, *J.* 1876, 205). — Flüssig, siedet unter unbedeutender Zersetzung bei $117,5^\circ$ (M.); spec. Gew. = 1,30526 bei 0° (gegen Wasser von 4°); Ausdehnungscoefficient: THORPE, *Z.* 37, 346). — Zerfällt mit Wasser in HCl und H_3PO_3 . Brom wirkt nach der Gleichung: $C_2H_5POCl_2 + Br_2 = C_2H_5Br + POCl_2Br$. — Zerfällt beim Erhitzen auf 165° in HCl , P, PCl_3 und P_2O_3 (CHAMBON). — PCl_3 bildet $POCl_3$, PCl_3 und C_2H_5Cl (GETTHER, *Mag.* *J.* 1876, 206).

Diäthylphosphorige Säure. Das Chlorid $(C_2H_5)_2PO_2Cl$ — eine nicht unzersetzte flüssige Flüssigkeit — soll bei der Einwirkung von 1 Mol. PCl_3 auf zwei Moleküle Alkohol entstehen. Es giebt mit Chlor Chloräthyl und das Chlorid der Aethylphosphorsäure $(C_2H_5)_2P(O)Cl$ (WICHELHAUS, *A. Spl.* 6, 264).

Diäthylpyrophosphorige Säure. Zinksalz $(C_2H_5)_2P_2O_5Zn$ entsteht aus Zinkäthyl P_2O_5 bei 140° (DILLING, *Z.* 1867, 266).

Perthiophosphorigsaures Aethyl $(C_2H_5)_3PS_3$. Entsteht neben dem Chlorid der äthylphosphorigen Säure aus PCl_3 und Mercaptan C_2H_5SH (MICHAELIS, *B.* 5, 7). — Flüssig. Siedep.: $240-280^\circ$; spec. Gew. = 1,24 bei 12° (M.) Zerfällt mit Wasser in PH_3 und C_2H_5SH . Nach CLAEßSON (*Bl.* 25, 185) ist dieser Aether nicht flüchtig und zerfällt beim Erhitzen in P und $(C_2H_5)_2S_2$.

Aethylthiophosphorigsäurechlorür $(C_2H_5)_2PSCl_2$. — Flüssig, Siedep.: $172-175^\circ$; spec. Gew. = 1,30 bei 12° ; zerfällt mit Wasser in HCl , H_3PO_3 , C_2H_5SH (MICHAELIS, *B.* 5, 6).

3. Isobutylphosphorige Säure: Chlorid $C_4H_9PO_2Cl$. — Siedep.: $154-156^\circ$; spec. Gew. = 1,191 bei 0° (MENSCHUTKIN, *A.* 139, 347).

4. Phosphorigsäureisoamyläther $(C_5H_{11})_3PO_3$. — *Bildung.* Aus PCl_3 und $C_5H_{11}ONa$. Siedet bei 236° im Wasserstoffstrom (RAILTON, *A.* 92, 350).

Isoamylphosphit und Platinchlorür. $(C_5H_{11})_3PO_3 \cdot PtCl_2$; $(C_5H_{11})_2HPO_3 \cdot Pt \cdot N_2H_5Cl$ (MARR, *Bl.* 18, 151).

Diisoamylphosphorige Säure $(C_5H_{11})_2PHO_3$ entsteht neben isoamylphosphoriger Säure $C_5H_{11}PH_2O_3$ bei der Einwirkung von PCl_3 auf Fuselöl (WURTZ, *A.* 58, 75). Erstere ist eine nicht unzersetzt siedende Flüssigkeit, spec. Gew. = 0,967 bei $19,5^\circ$. Sie löst sich kaum in verdünnter Sodaaesung und wird dadurch von der isoamylphosphorigen Säure getrennt. — Letztere ist ein in Wasser untersinkendes Oel. Ihre Salze zersetzen sich leicht und krystallisiren nicht.

Chlorid der isoamylphosphorigen Säure $C_5H_{11}POCl_2$. — *Bildung.* Aus PCl_3 und Fuselöl. — Siedep.: 173° ; spec. Gew. 1,109 bei 0° (MENSCHUTKIN, *A.* 139, 348).

10. Arsensäureäther.

1. Arsensäuremethylläther $(CH_3)_3AsO_4$. — *Bildung.* Aus CH_3J und Ag_3AsO_4 (CRAFTS, *J.* 14, 60). — Siedep.: $213-215^\circ$, spec. Gew. = 1,5591 bei $14,5^\circ$.

2. Arsensäureäthylläther $(C_2H_5)_3AsO_4$. — Siedep.: $235-238^\circ$; spec. Gew. = 1,3264 bei 0° . Zerfällt mit Wasser in Alkohol und Arsensäure.

Eine Aethylarsensäure wird nicht gebildet (CRAFTS; SCHIFF, *A.* 111, 370).

3. Arsensäureisoamyläther $(C_5H_{11})_3AsO_4$ siedet selbst im Vacuum nicht um (CRAFTS).

11. Arsenigsäureäther.

1. Arsenigsäuremethyläther $(CH_3)_3AsO_3$. — Siedep.: 128—129°; spec. Gew. = bei 9,6° (gegen Wasser von 4°) (CRAFTS, *Bl.* 14, 104).

2. Arsenigsäureäthyläther $(C_2H_5)_3AsO_3$. — *Bildung.* Aus C_2H_5J und Silber aus $AsCl_3$ (aber nicht AsJ_3) und $C_2H_5.ONa$; durch Erhitzen von Kieselsäureäthyl As_2O_3 auf 200°. Entsteht nicht aus $AsCl_3$ oder As_2O_3 und Alkohol (CRAFTS). — bei 165—166°; spec. Gew. = 1,224 bei 0° (gegen Wasser von 4°). Wird durch sofort gespalten; eine Aethersäure entsteht dabei nicht. Verbindet sich mit As ($AsBr_3$).

3. Arsenigsäureisoamyläther $(C_5H_{11})_3AsO_3$. — Siedet unter theilweiser Zer bei 288° (CRAFTS).

12. Borsäureäther.

(SCHIFF, *A. Spl.* 5, 154).

Die Borsäureäther entstehen bei der Einwirkung von Chlorbor auf die A (EBELMEN, BOUQUET, *A.* 60, 251); bei der Destillation von Borax mit ätherschwefel Salz (ROSE, *J.* 1856, 574); beim Erhitzen von Kieselsäureäthern mit B_2O_3 (EB A. 57, 319). — Man stellt sie dar durch Erhitzen der Alkohole mit B_2O_3 im Digest gebildete Aether wird abdestillirt, durch conc. H_2SO_4 von freiem Alkohol befreit, rektificirt (SCHIFF). — Die Aether sind flüssig, brennen mit grüner Flamme und durch Wasser sofort in Borsäure und Alkohol zerlegt. Mit B_2O_3 erhitzt, geben saure Aether über, welche aber beim Erhitzen mit Alkoholen wieder neutral (basische) Aether bilden. Wendet man im letzteren Falle verschiedene Alkohole entstehen gemischte Aether.

Borsaures Silber und Jodäthyl giebt keinen Borsäureäther (NASON, *A.* 10

1. Borsäuremethyläther $(CH_3)_3BO_3$. (Vergl. EBELMEN, BOUQUET.) — Siede spec. Gew. = 0,940 bei 0°. Giebt beim Erhitzen mit B_2O_3 :

Monomethylborat $(CH_3)BO_2$. Dickflüssig, zersetzt sich bei 160° unter Abschl von $(CH_3)_3BO_3$; beim Erhitzen bis auf 250° bleibt $(CH_3)B_3O_5$, eine zähe Masse, d Erkalten glasig erstarrt.

2. Borsäureäthyläther $(C_2H_5)_3BO_3$. — Siedep.: 120°; spec. Gew. = 0,887 bei 0°; bei 26,5°. Giebt mit B_2O_3 erhitzt:

Monäthylborat $C_2H_5BO_2$ — eine syrupöse Flüssigkeit, die auch beim Erhit B_2O_3 mit Alkohol entsteht. Sie siedet nicht unzersetzt, zieht begierig Wasser an und det sich mit Alkohol sofort zu Triäthylborat: $3 C_2H_5BO_2 + 3 C_2H_5.OH = 2 B(C_2H_5)_3 + B(HO)_3$. Bei 200° zerfällt Monoäthylborat in Triäthylborat und **Aethyltri** $4 C_2H_5BO_2 = (C_2H_5)_3BO_3 + C_2H_5B_3O_5$. Letzteres ist eine dem arabischen Gummi liche Substanz, die sich bei 300° nicht zersetzt; sie zerfällt mit Wasser in Alkohol Borsäure und giebt, mit absolutem Alkohol gekocht, Triäthylborat.

Methyldiäthylborat $(CH_3)(C_2H_5)_2BO_3$. — *Bildung.* Aus CH_3BO_2 und at Alkohol bei 100°. — Siedep.: 100—105°; spec. Gew. = 0,904 bei 0°.

3. Borsäure(normal-)propyläther $(C_3H_7)_3BO_3$. — Siedep.: 172—175°; spec. C 0,867 bei 16° (CAHOURS, *J.* 1874, 498).

Borsäureisopropyläther $(C_3H_7)_3BO_3$. Siedep.: 140° (cor.) (COUNCLER, *J.* 18, 389).

4. Borsäureisobutyläther $(C_4H_9)_3BO_3$. — *Bildung.* Aus Isobutylalkohol m bei 160—170° (COUNCLER, *J. pr.* [2], 18, 382). — Siedep.: 212°. Wird von NH_3 angegriffen, auch nicht von Anilin bei 200°. — P_2S_5 wirkt beim Erwärmen sehr he und liefert ein nicht flüchtiges Oel $(C_4H_9S)_3B$ (?), das mit Wasser in Borsäure u butylmercaptan zerfällt.

5. Borsäureisoamyläther $(C_5H_{11})_3BO_3$. Siedep.: 254°; spec. Gew. = 0,872 be

Monoisoamylborat $(C_5H_{11})BO_2$. Dickes Oel; spec. Gew. = 0,971 bei 0°.

Hyloisoamylborat $(C_8H_{11})(C_7H_9)_2BO_3$. Siedep.: 173—175°; spec. Gew. = 0,858

Hyldiisoamylborat $(C_8H_{11})_2(C_7H_9)BO_3$. Siedep.: 210—215°; spec. Gew. = 0,876

Isocapryläther (secund.) $(C_8H_{17})_2BO_3$ (?). (COUNCLER, *J. pr.* [2], 18, 390).

Isocetylborat $(C_{16}H_{33})BO_3$. Schmilzt bei 58°.

13. Kieselsäureäther.

(FRIEDEL, CRAFTS, *A. ch.* [4] 9, 5).

erhält dieselben durch Sättigen der Alkohole mit Chlorsilicium (EBELMEN, *Ann.* 1873, 18, 113). Sie entstehen ferner beim Behandeln der Natriumalkoholate mit Fluorsilicium (FRIEDEL, *B.* 5, 327). Jodsilicium verbindet sich bei 100° mit Aether $(C_2H_5)_2O$ und mit Alkohol — zu kieselurem Aethyl (FRIEDEL, *B.* 5, 327). — Bei der Einwirkung von Wasser auf neutrale Kieselsäureäther entstehen saure Äther. Durch Erhitzen werden Ätherchloride gebildet, die sich mit Alkoholen in HCl und vierbasische Kieselsäureäther umsetzen. Durch Zinkäthyl und Natrium wird der Kieselsäure Sauerstoff entzogen (s. Siliciumalkyle).

Kieselsäuremethyläther $(CH_3)_4SiO_4$. Siedep.: 120—122°; spec. Gew. = 1,0589 bei 0°.

Kieselsäures Hexamethyl $(CH_3)_6Si_2O_7$. Entsteht, neben dem vierbasischen Äther, beim Erhitzen von Hexamethyl und Holzgeist. — Siedep.: 201—202,5°; spec. Gew. = 1,1441 bei 0°.

Chlorhydrin des kieselurenen Methyls $(CH_3)_3SiO_3Cl$. — *Bildung.* Entsteht durch Gleichung: $3(CH_3)_4SiO_4 + SiCl_4 = 4(CH_3)_3SiO_3Cl$, beim Erhitzen von (3 Mol.) Hexamethyl mit (1 Mol.) $SiCl_4$ auf 150°. — Ätherisch riechende Flüssigkeit; siedet unter Luft. Siedep.: 115,5°; spec. Gew. = 1,1954 bei 0°.

Chlorhydrin $(CH_3)_2SiO_2Cl_2$. — *Bildung.* $(CH_3)_4SiO_4 + SiCl_4 = 2(CH_3)_2SiO_2Cl_2$. Siedep.: 98—103°; spec. Gew. = 1,2595.

Chlorhydrin $(CH_3)SiOCl_3$. — *Bildung.* 3 Moleküle $(CH_3)_2SiO_2Cl_2$ werden mit $SiCl_4$ auf 220° erhitzt. — Siedep.: 82—86°.

Kieselsäureäthyläther $(C_2H_5)_4SiO_4$. — Siedep.: 165°; spec. Gew. = 0,933 bei 20°. Wärme: OGIER, *Bl.* 32, 118. Wird durch Wasser langsam zersetzt, unter Abgabe von Kieselsäure.

Kieselsäures Diäthyl $(C_2H_5)_2Si_2O_5$. Flüssig, siedet bei 360°; spec. Gew. = 1,079 bei 0°.

Kieselsäures Hexaäthyl $(C_2H_5)_6Si_2O_7$. Siedep.: 235—237°, entstehen neben dem vierbasischen Äther aus $SiCl_4$ und Alkohol. — Der dikieselsäure Äther entsteht durch Erhitzen von Si_2OCl_6 und Alkohol (FRIEDEL, LADENBURG, *A.* 147, 362). Wird seine Ätherlösung mit Ammoniakgas gesättigt, so entstehen: $(C_2H_5)_3Si_2O_6(NH_2)_2$, ein im Vakuum bei 200° siedendes Öl, und $(C_2H_5)_4Si_2O_5(NH_2)_2$ (TROOST, HAUTEFECILLE, *A. ch.* 1874, 18, 113).

Beim Erhitzen des kieselurenen Diäthyläthers polymerer Körper $[(C_2H_5)_2SiO_2]_n$ entsteht aus Si_2OCl_6 und absolutem Alkohol. Es ist eine bei 270—290° siedende Flüssigkeit; spec. Gew. = 1,071 bei 0°; Dampfdichte = 19,54 bei 350°. Mit Ammoniakgas, in Ätherlösung, erhält man daraus $(C_2H_5)_3Si_2O_6NH_2$ und $(C_2H_5)_4Si_2O_5(NH_2)_2$ (HAUTEFECILLE).

Ätherhydrine: $(C_2H_5)_3SiO_3Cl$. Entsteht aus dem neutralen Äther — außer durch Erhitzen mit $SiCl_4$ — auch bei der Einwirkung von Salzsäure oder Chloracetyl. Siedep.: 136—138°; spec. Gew. = 1,144 bei 0°. — $(C_2H_5)_2SiO_2Cl_2$. Siedep.: 136—138°; spec. Gew. = 1,144 bei 0°. — $(C_2H_5)SiOCl_3$. Siedep.: 136—138°; spec. Gew. = 1,241 bei 0°.

echte Äther. Bildung. Aus den Chlorhydrinen und Alkoholen.

Äthyltriäthyläther $(C_2H_5)_3CH_2SiO_4$. Siedep.: 155—157°; spec. Gew. = 0,989 bei 0°.

Äthylidiäthyläther $(C_2H_5)_2(CH_2)_2SiO_4$. Siedep.: 143—147°.

Äthyläthyläther $(C_2H_5)(CH_2)_3SiO_4$. Siedep.: 133—135°; spec. Gew. = 1,023 bei 0°.

Kieselsäures Propyl $(C_3H_7)_4SiO_4$. Siedep.: 225—227°; spec. Gew. = 0,915 bei 18°. Erhitzen des Äthers mit Chlorsilicium auf 160° entstehen: $(C_3H_7)_3SiO_3Cl$; Siedep.: 185—188°; spec. Gew. = 0,980; — $(C_3H_7)_2SiO_2Cl_2$; Siedep.: 185—188°; spec. Gew. = 1,023; — $(C_3H_7)SiOCl_3$; Siedep.: 185—188°; spec. Gew. = 1,023 (FAHOURS, *J.* 1874, 497).

4. Kieselsaures Isobutyl $(C_4H_9)_4SiO_4$. Siedep.: 256—260°; spec. Gew. = 0 (CAHOURS, *J.* 1874, 349).

5. Kieselsaures Isoamyl $(C_5H_{11})_4SiO_4$. Siedep.: 322—325°; spec. Gew. = 0 (EBELMEN).

Dimethyldiisoamyläther $(C_5H_{11})_2(CH_3)_2SiO_4$. Siedep.: 225—235°.

Aethyltriisoamyläther $(C_5H_{11})_3(C_2H_5)SiO_4$. Siedep.: 280—285°; spec. Gew. = 0,913 bei 0°.

Diäthyldiisoamyläther $(C_5H_{11})_2(C_2H_5)_2SiO_4$. Siedep.: 245—250°; spec. Gew. = 0,915 bei 0°.

Triäthylisoamyläther $(C_5H_{11})(C_2H_5)_3SiO_4$. Siedep.: 216—225°.

14. Titansäureäther.

(DEMARÇAY, *J.* 1875, 462.)

Die Verbindung $Ti(OC_2H_5)_2Cl_2.C_2H_5O$ entsteht bei der Einwirkung von $TiCl_4$ auf 4 Moleküle absoluten Alkohol. Sie bildet bei 105—110° schmelzend, welche durch Wasser zersetzt werden. Behandelt man sie mit Natriumalkohol, hält man den unbeständigen Titansäureäther $(C_2H_5)_4TiO_2$, welcher in langem Zeitraume krystallisirt und mit Wasser sofort Titansäure abscheidet.

Aethyltitantrichlorid $(C_2H_5)_3TiOCl_3$ erhält man beim Destilliren von Aether $(C_2H_5)_2O$ (FRIEDEL, CRAFTS, *Bl.* 14, 98). — Der Körper krystallisirt, schmilzt bei 76—78° und siedet bei 186—188° (cor.) (BEDSON, *A.* 180, 235).

Bei der Einwirkung von $TiPCl_3$ oder $TiPCl_7O$ auf Alkohole entstehen Verbindungen $(CH_3O)_3TiCl.PH_3O_4$, $(C_2H_5O)_3.TiCl.PH_3O_4$. Es sind gummiartige Massen, welche durch Wasser in HCl und $(C_2H_5O)_2TiO.PH_3O_4$ u. s. w. zerfallen. Die letztere Verbindung ist unlöslich in Wasser und Aether, aber löslich in Alkohol (WEHRLIN, *G.* 30, 248).

Zirkonchlorid setzt sich mit Alkohol um in Chloräthyl und Zirkonerde (HfO_2) (A. 181, 235).

15. Wolframsäureäther.

Bei der Einwirkung von Wolframoxychlorid $WOCl_4$ auf absoluten Alkohol erhält man ein weisses, in Wasser, Aether und Alkohol unlösliches, amorphes Pulver $2WO_3$ (MALY, *A.* 139, 240). — Wolframsaures Silber bildet mit Jodäthyl: AgJ , $(C_2H_5O)_2WO_3$ (GÖSSMANN, *A.* 101, 218).

IV. Einfache und gemischte Aether.

Dieselben können betrachtet werden als Verbindungen der Alkohole unter sich, in denen durch den Sauerstoff zwei gleiche Alkoholradikale zusammengehalten, so entstehen einfachen Aether, bei verschiedenen Radikalen die gemischten Aether. Man erhält sie sich bei der Einwirkung von Silberoxyd auf die Alkoholjodüre; bei der Einwirkung von Jodäthyl (BERTHELOT, *A.* 92, 351) oder überhaupt Aether unorganischer Säuren (FRIEDEL, STEIN, *A.* 112, 121) auf Natriumalkoholate und beim Erhitzen der Alkohole mit concentrirter Schwefelsäure. Im letzteren Falle ist die Reaktion eine continuirliche und verläuft nach den Gleichungen: 1. $C_2H_5.OH + H_2SO_4 = C_2H_5.HSO_4 + H_2O$. Die gebildete Schwefelsäure wird aber in höherer Temperatur von dem Alkohol zersetzt. 2. $C_2H_5.OH + C_2H_5.OH = (C_2H_5)_2O + H_2SO_4$. Aether und Wasser destilliren über, die zurückgesetzte Schwefelsäure wirkt auf ein ferneres Molekül Alkohol u. s. f. Theoretisch kann daher eine kleine Menge Schwefelsäure zur Umwandlung einer unbegrenzten Menge Alkohol in Aether dienen, wenn nicht gleichzeitig die Schwefelsäure zum Theile verdunstet würde (WILLIAMSON, *A. ch.* [3] 40, 98).

Die einfachen und gemischten Aether sind Flüssigkeiten, leichter als Wasser, in denen darin wenig oder gar nicht löslich. Sie sind von grosser Beständigkeit: Ammoniak, Alkalien und verdünnte Säuren sind ohne Einwirkung. Ebenso PCl_5 in der Kälte. Concentrirte Schwefelsäure entwickelt keinen Wasserstoff, wenn die Aether rein, d. h. alkohol- und wasserfrei sind. Concentrirte Schwefelsäure verbindet sich mit den Aethern zu Aetherschwefelsäure. Schwefelsäureanhydrid bildet schwefelsaure und isäthionsaure Aether. Aether mit Alkoholen oder anderen Radikalen werden von 1- oder 2procentiger Schwefelsäure bei 150°

Aether mit secundären oder ungesättigten Radikalen zerfallen aber, bei gleicher *ang.* in Alkohole (ELTEKOW, *B.* 10, 1902). Phosphorsäureanhydrid wirkt nicht *petersäure* und Chromsäure wirken oxydirend. Chlor wirkt lebhaft ein unter von Substitutionsprodukten. Bei 0° spaltet Jodwasserstoffgas die Aether in Al- und Jodür. Aus einem gemischten Aether tritt das kohlenstoffärmere Radikal als *as*: $(C_2H_5)_2O(C_2H_5) + HJ = C_2H_5J + C_2H_5.OH$. Namentlich bei CH_3 -haltigen tritt diese Reaktion leicht ein (SILVA, *B.* 8, 1352; 9, 852). Die Aether verbinden *kt* mit einigen Metallchloriden.

A. Einfache Aether.



Methyläther $(CH_3)_2O$. — *Bildung.* Beim Erhitzen von Holzgeist mit Borsäure. — *Darstellung.* 1,3 Thl. Holzgeist werden mit 2 Thln. conc. H_2SO_4 auf 140° erhitzt, leitet das Gas in conc. H_2SO_4 (welche davon 600 Vol. absorbiert) und tropft in die saure Lösung das gleiche Volumen Wasser (ERLENMEYER, KRIECHBAUMER, *B.* 7, 699). *ang im Großen:* TELLIER, *J.* 1877, 1157. — Gas, siedet bei $-23,65^\circ$ (REGNAULT, 70); spec. Gew. = 1,617 (gegen Luft). Verbindet sich mit Salzsäuregas zu der *ndenden* Verbindung $(CH_3)_2O.HCl$ (FRIEDEL, *Bl.* 24, 160, 241).

Trimethyläther $CH_3Cl.OCH_3$ (FRIEDEL, *Bl.* 28, 171). Siedep.: $59,5^\circ$ bei 759 mm. *sch* sich mit Wasser in HCl , Holzgeist und Trioxymethylen $(CH_2O)_3$. Ammoniak *lt* ihn in Hexamethylenamin. Kaliumacetat liefert ein bei $117-118^\circ$ siedendes $CH_3(OC_2H_5O)(OCH_3)$, das durch Wasser und Alkalien, wie der Chlormethyläther, *ird*.

Dichlormethyläther $(CH_2Cl)_2O$. Siedep.: 105° ; spec. Gew. = 1,315 bei 20° . Zersetzt *i* Kochen mit Wasser in HCl , Trioxymethylen und Ameisensäure (BUTLEROW, *Z.* 5).

Trichlormethyläther $(CHCl)_2O$. Siedep.: 130° ; spec. Gew. = 1,606 bei 20° .

Tetrachlormethyläther $(CCl)_2O$. Siedep.: 100° ; spec. Gew. = 1,597. Die Dampf- *4,67* (REGNAULT, *A.* 34, 29) entspricht nur der halben Molekularformel. Es *offenbar* beim Destilliren eine Spaltung ein (etwa $C_2Cl_6O = CCl_4 + COCl_2$) und *ich* daraus der auffallend niedere Siedepunkt des Körpers.

Äthyläther (Schwefeläther) $(C_2H_5)_2O$. — *Bildung.* Aus Alkohol und HCl , HBr bei $200-240^\circ$; beim Erhitzen von Alkohol mit $ZnCl_2$, $SnCl_4$, $HgCl_2$, $CaCl_2$, $MgSO_4$, *malalaun* auf 300° entsteht Aether (REYNOSO, *A. ch.* [3] 48, 385) $C_2H_5.OH + HCl$ $1 + H_2O$ und $C_2H_5Cl + C_2H_5.OH = (C_2H_5)_2O + HCl$. Auf der gleichen Ursache *ie* Einwirkung der Salze, da diese bei der hohen Temperatur etwas Säure ver- *bei* der Destillation von Alkohol mit Phosphorsäure oder Arsensäure wird Aether — Aus Jodäthyl und Natriumoxyd Na_2O bei 180° (GREENE, *Bl.* 29, 458).

erstellung. Man mengt 9 Thle. conc. H_2SO_4 mit 5 Thln. Weingeist (von 90%), er- *im* Kochen und lässt langsam Alkohol nachfließen, wobei die Temperatur der siedenden *ng* zwischen $130-140^\circ$ gehalten werden muss. Der überdestillierte Aether wird, zur *ung* von SO_2 , mit Kalkmilch geschüttelt und rektifiziert. Die letzten Spuren beigemeng- *ners* oder Alkohols entfernt man durch wiederholtes Schütteln mit Chlorkalkmilchlösung *stilliren* über Natrium oder P_2O_5 .

sp.: $34,97^\circ$ (REGNAULT); spec. Gew. = 0,7360 bei 0° ; = 0,7185 bei $17,5^\circ$ (HAGER). Aether erstarrt nicht bei -100° (MITCHELL, *A.* 37, 356; FRANCHIMONT, *B.*

Sein Dampf ist sehr schwer und fließt noch leichter als Kohlensäuregas an *den* der Gefäße herunter; er bildet mit Luft ein explosives Gemenge. Bei $17,5^\circ$ *Thle.* Wasser 1 Thl. Aether und 35 Thle. Aether 1 Thl. Wasser. 100 Thle. ab- *ether* lösen bei 12° 2 Vol. Wasser (NAPIER, *Bl.* 29, 122). Die Gegenwart von *im* Aether erhöht diese Löslichkeit. Schüttelt man Aether mit dem gleichen CS_2 , so trübt sich das Gemisch bei Anwesenheit von Wasser. Ein Stückchen *mit* Aether übergossen färbt sich nach 24 Stunden gelblich, und ebenso der *ei* Gegenwart von Alkohol (BÖTTGER, *F.* 11, 463). — Löslichkeit des Aethers in *z-säure*: DRAPER, *J.* 1877, 76. — Platinmohr. Chromsäure oder Salpetersäure oxy- *der* Aether zu Essigsäure. PCl_5 wirkt erst bei 180° ein. Mit conc. H_2SO_4 ver- *ch* der Aether zu Äthylschwefelsäure. Aether mit Wasser und einer kleinen Na_2CO_3 auf $150-180^\circ$ erhitzt, bildet Alkohol (ERLENMEYER, *Z.* 1868, 343). Aether *st* HJ gesättigt, giebt mit Leichtigkeit C_2H_5J (SILVA, *B.* 8, 904).

Einathmen bewirkt der Aether Gefühllosigkeit.

Hofmann's Tropfen (Spiritus aethereus) sind ein Gemisch von 1 Thl. Aether 3 Thln. Weingeist. — Der Aether löst Fette, Alkaloide u. s. w.

Hydrat $C_4H_{10}O \cdot 2H_2O$. — *Bildung*. Entsteht als fester Anflug beim Filtriren einer ätherischen Lösung (TANRET, *Bl.* 30, 505). — Existirt nur unterhalb $-3,5^\circ$.

Additionsprodukte des Aethers. — $BeCl_2 \cdot 2C_4H_{10}O$. Große Prismen (ATTERBERG, *B.* 9, 858). — $HgBr_2 \cdot 3C_4H_{10}O$ (NICKLÈS, *J.* 1861, 200). — $AlBr_3 \cdot C_4H_{10}O$ (NICKLÈS). — Aluminium und Jod giebt Aether die Verbindung $AlJ_3 \cdot Al(C_2H_5O)_3$ (S. 94). — $TiCl_3 \cdot C_4H_{10}O + H_2O$. — $2TiBr_3 \cdot 3C_4H_{10}O$ (NICKLÈS, *J.* 1864, 252). — $TiCl_4 \cdot C_4H_{10}O$. Krystallin. Schmelzp.: $42-45^\circ$; Siedep.: $118-120^\circ$. Zerfällt rasch in $TiCl_3(OC_2H_5)$ (BEDSON, *A.* 180, 235). — $SnCl_4 \cdot C_4H_{10}O$ (KULLMANN, *A.* 33, 106 und 192; LEWY, *J. pr.* 36, 146). — $SnBr_4 \cdot C_4H_{10}O$ (NICKLÈS, *J.* 1861, 200). — $3PCl_5 \cdot 2C_4H_{10}O$. Blättchen. Löslich in Aether. Zersetzt heftig mit Wasser unter Bildung von Phosphorsäure und Aethylphosphorsäure, ohne dass gleichzeitig Aether frei wird. Entwickelt beim Erhitzen HCl und PCl_3 (LIEBERMANN, *LANDOLPH B.* 13, 690). — $VdOCl_3 \cdot C_4H_{10}O$. Metallglänzende, grüne Krystalle. Schmilzt unter 20° . Durch Wasser zersetzt (BEDSON, *A.* 180, 235). — $SbCl_5 \cdot C_4H_{10}O$. Schmelzp.: 68° (WILLIAMS, *B.* 9, 1134). — $SbBr_3 \cdot C_4H_{10}O$; — $SbBr_3 \cdot 2C_4H_{10}O$ (NICKLÈS, *J.* 1861, 594). — $BiBr_3 \cdot C_4H_{10}O$. Sehr zerfließliche rhombische Prismen (NICKLÈS).

Substitutionsprodukte (LIEBEN, *A.* 111, 121; 146, 180; — ABELJANZ, *A.* 197; — JACOBSEN, *B.* 4, 215). Chlor wirkt sehr heftig auf Aether ein; man muss Eis kühlen, um Entzündung zu vermeiden. Beim Arbeiten im Dunkeln verdrängt Chlor den Wasserstoff nur in einer Aethylgruppe, und zwar in folgender Reihe:



Monochloräther $CH_3CHCl.O.C_2H_5$. Entsteht auch beim Sättigen eines Gemenges Aldehyd und Alkohol mit Salzsäure $CH_3CHO + C_2H_5.OH + HCl = C_2H_4Cl.O.C_2H_5 + H_2O$ (WÜRTZ, FRAPOLLI, *A.* 108, 226). — Siedep.: $97-98^\circ$. Zerfällt mit conc. H_2SO_4 in Aldehyd und Alkohol (resp. Aethylschwefelsäure). Natriumalkoholat bildet $NaCl$ Acetal $CH_3.CH(OC_2H_5)_2$. Wasser zerlegt den Monochloräther in HCl und Aldehydäthyl $CH_3.CH.OH(OC_2H_5)$ (JACOBSEN).

Dichloräther $CH_2Cl.CHCl.O.C_2H_5$. Siedep.: $140-147^\circ$; spec. Gew. = 1,174 bei 0° . Zerfällt mit conc. H_2SO_4 in HCl , Aethylschwefelsäure und Chloraldehyd $CH_2Cl.CHO$. — bildet C_2H_5Cl und andere Chloride (ABELJANZ). Mit Wasser auf $115-120^\circ$ erhitzt, zerfällt der Dichloräther in HCl und Chloraldehydäthylat $CH_2Cl.CH \begin{array}{l} \text{OH} \\ \diagup \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$, das durch fortwirkende Wirkung des Wassers in Alkohol, Chloraldehyd und Glykolsäurealdehyd $CH_2(OH).CHO$ übergeht. Mit Natriumalkoholat entsteht zunächst Chloracetal $CH_2Cl.CH(OC_2H_5)_2$, beim Erhitzen mit überschüssigem Natriumalkoholat, im zugeschmolzenen Rohr, Aethylglykolacetal $CH_2(OC_2H_5).CH(OC_2H_5)_2$. Ebenso wirkt Natriummethylat. Essigsäure Silber bildet $AgCl$ und $CH_2Cl.CH \begin{array}{l} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \diagup \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$ (BAUER, *A.* 134, 176).

Auf eine ätherische Lösung von Dichloräther wirkt Zinkäthyl unter Bildung Aethylchloräther $CH_2Cl.CH(C_2H_5).OC_2H_5$. Siedep.: 141° ; spec. Gew. = 0,9735 bei 0° . Durch HJ entstehen daraus C_2H_5J und secundäres Butyljodür. Mit Natriumäthylat entsteht Butylenglykoldiäthyläther $CH_2(OC_2H_5).CH(C_2H_5).OC_2H_5$. (Siedep.: 147°) (LIEBEN, *A.* 123, 133, 287). — Ueberschüssiges Zinkäthyl und Dichloräther liefern $CH_2(C_2H_5).CH(C_2H_5).O.C_2H_5$ (Siedep.: $131,4^\circ$ bei 749,6 mm; spec. Gew. = 0,7865 bei 0°) (LIEBEN, *A.* 178, 14). Der Körper zerfällt mit HJ in C_2H_5J und $C_6H_{13}J$, das sich aber nicht wie $CH_2(C_2H_5).CH(C_2H_5).O.C_2H_5$ sondern wie $CH_3.CHJ.C_4H_9$ verhält (s. Hexylalkohol, S. 100). Dichloräther und Zinkmethylat geben $CH_2Cl.CH(CH_3).OC_2H_5$. (Siedep.: $117-118^\circ$; spec. Gew. = 0,9842 bei 0°).

Beim Behandeln von Dichloräther mit conc. Kalilauge entstehen zwei isomere Produkte $C_4H_9ClO_2$, ein Körper $C_8H_{16}Cl_2O_3$ und daneben wenig Glykolsäure, aber keine Essigsäure.

α - $C_4H_9ClO_2 = CH_2Cl.CH \begin{array}{l} \text{OH} \\ \diagup \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$ ist Chloraldehydalkoholat. Es siedet bei $93-94^\circ$ und zerfällt beim Destilliren in H_2O und öliges, bei $163-165^\circ$ siedendes $C_8H_{16}Cl_2O_3$ $CH_2Cl.CH \begin{array}{l} \text{OH} \\ \diagup \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array} \begin{array}{l} \text{OH} \\ \diagup \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$, welches durch conc. H_2SO_4 in Chloraldehyd und Alkohol (resp. Aethylschwefelsäure) gespalten wird. Es ist dies dasselbe Condensationsprodukt, welches direkt aus Dichloräther und Kalilauge entsteht.

β - $C_4H_9ClO_2 = CH_2(OH).CHCl.O.C_2H_5$ ist Oxychloräther. Er siedet bei $151-152^\circ$ und ist keiner Condensation fähig. Durch conc. H_2SO_4 wird er in HCl , Alkohol und Glykolsäurealdehyd $CH_2(OH).CHO$ gespalten.

Ein isomerer Dichloräther ist der salzsaure Aldehyd $\text{CH}_2\text{CHCl.OCHCl.CH}_2$ (s. Aldehyd).

Trichloräther $\text{CHCl.CHCl.OC}_2\text{H}_5$. Siedet nicht unzersetzt. Giebt mit Natriumalkoholat Dichloracetal $\text{CHCl.CH(OC}_2\text{H}_5)_2$, das durch conc. H_2SO_4 in Alkohol und Dichloraldehyd gespalten wird. — Trichloräther aus Dichloracetal und PCl_3 , siedet bei $167-168^\circ$ (KREY, J. 1876, 475).

Setzt man die Einwirkung des Chlors auf Aether bei 90° fort, so entstehen Tetra- und Pentachloräther. Hier hört die Wirkung des Chlors im Dunkeln auf, und nur beim Einleiten im Sonnenlicht gelingt es, sämtlichen Wasserstoff zu verdrängen.

Tetrachloräther $\text{CCl}_2\text{CHCl.OC}_2\text{H}_5$. — *Bildung*. Aus Monochloräther und Chlor, in Gegenwart von Jod (WÜRTZ, VOGT, Z. 1871, 679); beim Behandeln von Chloralhydrat ($\text{C}_2\text{H}_5\text{CH(OH).OC}_2\text{H}_5$) mit PCl_3 (HENRY, B. 4, 101, 435; PATERNO, Pisati, J. 1872, 303). — Siedet bei $189,7^\circ$ (bei 758,7 mm); spec. Gew. = 1,4379 bei 0° ; = 1,4182 bei $15,2^\circ$. Zerfällt beim Erhitzen mit Wasser im Rohr oder direkt mit conc. H_2SO_4 in Alkohol, HCl und Chloral. Beim Erhitzen mit Alkohol entsteht Trichloracetal. Alkoholisches Kali bildet Trichlorvinyläthyläther $\text{CCl}_2\text{:CCl.OC}_2\text{H}_5$. Schwefelwasserstoff, nach Tetrachloräther (aus Aether bereitet) geleitet, giebt zwei flüchtige Verbindungen, die sich durch Alkohol trennen lassen. Zunächst krystallisiert $\text{C}_4\text{H}_6\text{S}_2\text{O}$ (Nadeln, bei $120-123^\circ$ schmelzend), in den Laugen bleibt $\text{C}_4\text{H}_6\text{Cl}_2\text{SO}$ (Schuppen, bei $70-72^\circ$ schmelzend) (MALAGUTI, A. 32, 29).

Pentachloräther. 1. $\text{CCl}_3\text{CCl}_2\text{OC}_2\text{H}_5$. Oel; spec. Gew. = 1,645 (JACOBSEN, B. 27, 1). Entsteht auch durch Einleiten von Chlor in Trichlorvinyläthyläther (BUSCH, B. 1, 45). Siedet nicht unzersetzt bei $190-210^\circ$.

2. Ein isomerer Pentachloräther $\text{CCl}_3\text{CHCl.OCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ entsteht bei der Einwirkung von PCl_3 auf die Verbindung von Chloral und salzsaurem Glykol $\text{CCl}_3\text{CH(OH).OCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$. — Siedep.: 235° ; spec. Gew. = 1,577 bei 8° (HENRY, B. 7, 763).

Hexachloräther $\text{CHCl}_2\text{CHCl.OCHCl.CHCl}_2$ entsteht bei der Einwirkung von PCl_3 auf mit HCl gesättigten Dichloraldehyd. — Siedep.: 250° (PATERNO, Pisati, J. 1871, 508).

Octochloräther $\text{C}_4\text{H}_2\text{Cl}_8\text{O}$. — *Bildung*. Aus salzsaurem Aldehyd und Chlor, im Sonnenlicht. — Camphorartig riechende Krystalle, sublimierbar (ROTH, B. 8, 1017).

Perchloräther $\text{C}_2\text{Cl}_{10}\text{O}$. Schuppen. Schmelzp.: 69° (REGNAULT, A. 34, 27); spec. Gew. = 1,900 bei $14,5^\circ$ (MALAGUTI, A. ch. [3] 16, 4). — Zerfällt beim Sieden: $\text{C}_2\text{Cl}_{10}\text{O} \rightarrow \text{C}_2\text{Cl}_4 + \text{C}_2\text{Cl}_2\text{O.Cl}$. Wird durch alkoholisches Schwefelkalium zerlegt: $\text{C}_2\text{Cl}_{10}\text{O} + 2\text{K}_2\text{S} \rightarrow \text{C}_2\text{Cl}_4\text{O} + 4\text{KCl} + \text{S}_2$ (M.).

$\text{C}_2\text{Cl}_4\text{O} = \text{CCl}_2\text{:CCl.O.CCl:CCl}$ (?) Chloroxethose ist ein bei 210° siedendes Oel, spec. Gew. = 1,652 bei 21° . Es verbindet sich im Sonnenlicht mit Chlor wieder zu Chloräther, aber bei Gegenwart von Wasser oxydirt es sich zu Trichloressigsäure: $\text{C}_2\text{Cl}_4\text{O} + \text{Cl}_2 + 3\text{H}_2\text{O} = 2\text{C}_2\text{HCl}_3\text{O}_2 + 4\text{HCl}$ (M.).

$\text{C}_2\text{Cl}_4\text{Br}_2\text{O}$ entsteht aus Chloroxethose und Brom. Bei 96° schmelzende Krystalle. Verhalten des Perchloräthers: MALAGUTI, J. 1855, 606. — Trocknes Brom verbindet sich in der Kälte mit Aether zu einem Oel, das unter 0° in chromrothen Blättern erstarrt. Diese sind $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O.Br}_2$; sie schmelzen bei 22° , zerfließen an der Luft und zerfallen beim Erhitzen mit Wasser auf $70-80^\circ$ in HBr , $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$, Bromal und ein bei 100° siedendes, in Wasser unlösliches Oel $\text{C}_4\text{H}_2\text{Br}_2\text{O}_2$ (Verbindung von Aldehyd und Bromal) (SCHÜTZENBERGER, A. 167, 86).

Dibromäther $\text{C}_4\text{H}_8\text{Br}_2\text{O} = \text{CH}_2\text{Br.CHBr.OC}_2\text{H}_5$. — *Bildung*. Aus Vinyläthyläther und Brom (WILLIGENS, A. 192, 111). — Sehr unbeständige Flüssigkeit, giebt mit Natriumalkoholat Monobromacetal $\text{CH}_2\text{Br.CH(OC}_2\text{H}_5)_2$.

Tetrabromäther $\text{C}_4\text{H}_4\text{Br}_4\text{O} = (\text{CH}_2\text{Br.CHBr})_2\text{O}$ (?). — *Bildung*. Aus Äthylidenchlorid und (4 Atomen) Brom bei 100° (KESSEL, B. 10, 1671). — Syrup, raucht an der Luft, zersetzt sich allmählich durch Wasser oder beim Destilliren. Mit Wasser wird HBr , aber kein Aldehyd gebildet.

Octobromäther $\text{C}_4\text{H}_2\text{Br}_8\text{O} = (\text{CBr}_2\text{CHBr})_2\text{O}$ (?). — *Bildung*. Beim allmählichen Erhitzen von Äthylidenoxychlorid mit (16 Atomen) Brom auf $100-210^\circ$, neben $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ und Perbromäther (KESSEL, B. 10, 1667). Beim Destilliren des Produktes geht erst HBr über (Siedep.: $130-190^\circ$), dann $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ (Siedep.: $190-240^\circ$) und zuletzt $\text{C}_4\text{H}_2\text{Br}_8\text{O}$ (Siedep.: $240-280^\circ$) über. — Dicke Flüssigkeit. Siedet bei $150-170$ mm unzersetzt bei $1-1,5^\circ$. Unlöslich in Wasser. Zersetzt sich rasch beim Erhitzen mit Wasser: es entsteht dabei als einzige flüchtige Säure HBr .

Perbromäther $\text{C}_4\text{Br}_{10}\text{O}$. — *Bildung*. S. Octobromäther. — Wurde nicht rein erhalten. Zerfällt mit H_2O in Tribromessigsäure.

Trichloräthyläther $\text{C}_2\text{HCl}_3\text{O} = \text{CCl}_2\text{BrCCl}_2\text{H}_2$. — *Bildung.* Aus Chloräthyläther mit Br_2 (BRÜHL, Z. 11, 49). — Flüssig, essig in der Kälte, kräftig in der Wärme.

2-Jodäther $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{I}$. Glycerinäther. s. Glykol.

3. Propyläther $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}$. Siedep.: 35—37° (CHANCEL, A. 151, 314; vgl. LIXX A. 161, 37).

Isopropyläther $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}$. — *Bildung.* Aus Isopropyljodür und Silberoxyd (MEYER, A. 120, 29). — Siedep.: 35—37°.

4. Butyläther $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}$. 1. Normaler. Siedep.: 140,5° bei 741,5 mm; spec. Gew. = 0,754 bei 0° (LIEBEN, ROSSI, A. 158, 116).

2. Isobutyläther. Siedep.: 10—14°.

3. Secundärer $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}$ entsteht aus salzsaurem Aldehyd und Zink. Siedep.: 120—121°; spec. Gew. = 0,756 bei 21°. Giebt mit conc. HJ auf 130° secundäres $\text{C}_4\text{H}_9\text{J}$ (KESSLER, A. 175, 30).

5. Isoamyläther $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}$. Siedep.: 175°; spec. Gew. = 0,7994 bei 0° (WÜRTZ, A. 176, 364).

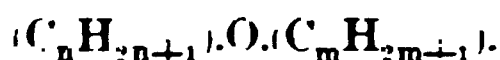
Pentyläther $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}$. — *Bildung.* Aus dem Jodür des Methylisopropyls und Ag_2O . — Siedep.: 165°. Zersetzt sich beim Erhitzen auf 180—200° in Amyl Amylenhydrat (Methylisopropylcarbinol) (WÜRTZ, A. 129, 366).

6. Hexyläther $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}$. — *Bildung.* Aus secundärem $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{J}$ aus Mann Ag_2O . — Siedep.: 203,5—205,5° (ERLENMEYER, WANKLYN, J. 1863, 521).

7. Octyläther $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{O}$. Normaler. — *Bildung.* Aus (Heracleum-)Octyl. Siedep.: 240—242°; spec. Gew. = 0,8050 bei 17° (MÖSLINGER, A. 185, 56).

8. Cetyläther $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{O}$. Blätter. Schmelzp.: 55°; Siedep.: 300° (FRIDAT, A.

B. Gemischte Aether.



1. Methyläthyläther $\text{CH}_3\text{O.C}_2\text{H}_5$. — *Bildung.* Aus Jodmethyl und Natriolat oder $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ und CH_3ONa (WILLIAMSON, A. 81, 77); bei der Einwirkung von oxyd auf ein äquivalentes Gemenge von Jodmethyl und Jodäthyl (WÜRTZ, J. 185, 11). — Siedep.: 11°.

2. Methylpropyläther $\text{CH}_3\text{O.C}_3\text{H}_7$. Siedep.: 40—52° (CHANCEL).

3. Aethylpropyläther. 1. Normaler $\text{C}_2\text{H}_5\text{O.C}_3\text{H}_7$. Siedep.: 68—70° (CHANCEL, A. 151, 314; vgl. BRÜHL, A. 200, 177).

2. Aethylisopropyläther $\text{C}_3\text{H}_7\text{O.C}_2\text{H}_5$. Siedep.: 54°; spec. Gew. = 0,744 (MARKOWNIKOW, A. 138, 374). Zerfällt beim Erhitzen mit einprocentiger Schwefelsäure auf 150° in Weingeist und Isopropylalkohol (ELTEKOW).

4. Aethylbutyläther $\text{C}_4\text{H}_9\text{O.C}_2\text{H}_5$. 1. Normaler. Siedep.: 91,7° bei 74 mm; spec. Gew. = 0,7694 bei 0° (LIEBEN, ROSSI, A. 158, 167).

2. Aethylisobutyläther $\text{C}_4\text{H}_9\text{O.C}_2\text{H}_5$. Siedep.: 78—80°; spec. Gew. = 0,7694 bei 0° (WÜRTZ, A. 93, 117).

5. Methylisoamyläther $\text{CH}_3\text{O.C}_5\text{H}_{11}$. Siedep.: 92° (WILLIAMSON, A. 81, 80).

6. Aethylisoamyläther $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O.C}_2\text{H}_5$ (WILLIAMSON). Siedep.: 112°; spec. Gew. bei 18° (REBOUL, TRUCHOT, Z. 1867, 439; GUTHRIE, A. 105, 37).

7. Aethylpentyläther aus Methylisopropylcarbinol $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O.C}_2\text{H}_5$. Siedep.: 112° bei 742 mm; spec. Gew. = 0,759 bei 21° (REBOUL, TRUCHOT).

8. Propylamyläther $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O.C}_3\text{H}_7$. Normaler. Siedep.: 125—130° (CHANCEL).

9. Aethylhexyläther $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O.C}_2\text{H}_5$. 1. Normaler. Siedep.: 134—137° (JANECEK, A. 187, 139).

aus secundärem $C_6H_{11}Cl$ (aus Petroleum) und alkoholischem Kali. — Siedep.: spec. Gew. = 0,776 bei 13° (REBOUL, TRUCHOT, A. 144, 241; SCHOBLEMMER, W.).

merer $CH_3(C_2H_5).CH(C_2H_5).O.C_2H_5$ aus Dichloräther und Zinkäthyl. — Siedep.: 749,6 mm; spec. Gew. = 0,7865 bei 0° (LIEBEN).

ylheptyläther $C_7H_{15}.O.CH_3$ aus Methylhexylcarbinol (aus Ricinusöl). Siedep.: $^\circ$; spec. Gew. = 0,830 bei $16,5^\circ$ (WILLS, J. 1853, 509).

ylheptyläther $C_7H_{15}.O.C_2H_5$. 1. Normaler aus Heptyljodid. Siedep.: 165° mm; spec. Gew. = 0,790 bei 16° (CROSS, A. 189, 5).

Methylhexylcarbinol. Siedep.: 177° ; spec. Gew. = 0,791 bei 16° (W.).

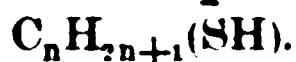
mylheptyläther $C_7H_{15}.O.C_5H_{11}$ aus Methylhexylcarbinol. Siedep.: $220-221^\circ$; = 0,608 bei 20° (W.).

ylloctyläther $C_8H_{17}.O.C_2H_5$. Siedep.: $182-184^\circ$; spec. Gew. = 0,794 bei 17° .

ylcoctyläther $C_{16}H_{33}.O.C_2H_5$. Blätter. Schmelzp.: 20° (BECKER, A. 102, 220).

myloctyläther $C_{16}H_{33}.O.C_5H_{11}$. Blättchen. Schmelzp.: 30° (BECKER).

V. Mercaptane.



Mercaptane sind Thioalkohole, d. h. Alkohole, in denen der Sauerstoff durch Schwefel vertreten ist. Sie unterscheiden sich von den Alkoholen durch einen mehr charakteristischen Charakter, verbinden sich leicht mit Metalloxyden (z. B. mit HgO : *corpus mercuriale*). Doch gehen sie auch Verbindungen mit (organischen) Säuren ein. Die Mercaptane siedend niedriger als die entsprechenden Alkohole und haben einen durchdringenden, unangenehmen Geruch. Sie unterscheiden sich von den Alkoholen durch ihr Verhalten gegen concentrirte Schwefel- und Salpetersäure. Mit Ersterer entstehen keine nach Schwefelsäure analogen Verbindungen, sondern die Mercaptane werden oxydirt: $C_2H_5.SH + H_2SO_4 = (C_2H_5)_2S_2 + SO_2 + 2H_2O$ (ERLENMEYER, LISENKO, J. 1861, 100). Salpetersäure, selbst überschüssige und rauchende, oxydirt nur den Schwefel, indem Sulfonsäuren entstehen: $C_2H_5.SH + O_3 = C_2H_5.S^{VI}O_2.OH$. Die Chloride dieser Sulfide werden durch Zink und Salzsäure zu Mercaptanen reducirt (VOGT, A. 119, 152).



Man erhält die Mercaptane beim Behandeln der Alkohole mit P_2S_5 . Zu ihrer Darstellung lässt man ein Alkoholjodür auf KHS einwirken oder destillirt eine Lösung von Thioalkohol mit einem sauren Salz mit einer Lösung von KSH. — Die Metallverbindungen erhält man aus den Mercaptanen und Metalloxyden. Die Quecksilberverbindung lässt sich durch Umkrystallisiren aus Alkohol reinigen. Oder man fällt das Mercaptan aus der alkoholischen Lösung eines Metallsalzes (Bleiacetat u. s. w.). Doch geht hierin ein Theil der Säure des Metallsalzes in den Niederschlag ein (z. B. mit

ethylmercaptan $CH_3.SH$. Siedep.: 20° (GREGORY, A. 15, 239).

chlormethylmercaptan CCl_3SCl . — *Bildung*. Man leitet Chlor in mit wenig wässriger, versetzter Schwefelkohlenstoff, zerstört den gebildeten Chlorschwefel mit Wasser. — Hellgelbe, unangenehm riechende Flüssigkeit. Siedep.: $146,5-148^\circ$ (cor.); spec. Gew. = 1,712 bei $12,8^\circ$ (gegen H_2O von 0°). Zerfällt, beim Erhitzen im Rohr auf 200° , in Chlorschwefel. Beim Erhitzen mit Silber auf 160° entsteht $CSCl_2$. Mit Wasser erhitzt zerfällt es in CO_2 , HCl und S ; ebenso, und zwar sehr leicht, durch Alkalien. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,2) wird es in Trichlormethylsulfonsäurechlorid übergeführt (ATHEKE, A. 167, 195). Bei der Einwirkung von Kaliumsulfid entsteht ein trisulfid Salz $C(SH)(SO_3K)_3$.

ethylmercaptan $C_2H_5.SH$. — *Bildung*. Beim Erhitzen von mit SO_2 gesättigtem Alkohol im Rohre entstehen Mercaptan, Aethylschwefelsäure (ENDEMANN, A. 189, 100) und daneben Aether $(C_2H_5)_2O$ und freie Schwefelsäure. Wird auf 200° erhitzt, so scheidet sich noch Schwefel ab (PAGLIANI, B. 11, 155). — *Darstellung*. Kalilauge von CaO wird mit H_2S gesättigt und dann mit dem gleichen Volumen einer gleich starken

Lösung von äthylschwefelsaurem Kalk aus dem Wasserbade destillirt (LIEBIG, A. 11, 14). enthält dann noch $(C_2H_5)_2S$ beigemengt (CLAESSON). Man bereitet C_2H_5SNa , verdunstet die alkoholische Lösung zur Trockne, löst den Rückstand in H_2O , entfernt durch Benzol das $(C_2H_5)_2S$ und versetzt mit verdünnter H_2SO_4 (CLAESSON). — Durchdringend lauchartig riechende Flüssigkeit. Siedep.: $36,2^\circ$; spec. Gew. = 0,835 bei 21° (LIEBIG). Sehr wenig löslich in Wasser. Krystallisirt beim Verdunsten am Glasstab (durch Bildung des Hydrates?). Brom wirkt nach der Gleichung: $C_2H_5SH + 3Br = C_2H_5Br + HBr + BrS$ (FRIEDEL, LADENBERG, A. 145, 189). Eine alkoholische Lösung von $FeCl_3$ wird durch Mercaptan gebläut (RATN, A. 161, 148). — Salpetersäure vom spec. Gew. = 1,23 oxydirt zu thioäthylsulfonsaurem Aethyl (S. 128); stärkere Salpetersäure erzeugt Aethylsulfonsäure.

Verbindungen (CLAESSON, J. p. [2] 15, 183): $C_2H_5S + 18H_2O$ entsteht bei niedriger Temperatur. In H_2O und C_2H_5SH unlösliche Krystalle. — C_2H_5SNa erhält man durch Li- von Natrium in einem Gemisch von Mercaptan und reinem Aether oder aus C_2H_5SH und C_2H_5ONa . — Undeutlich krystallisirte Masse, in Wasser und Alkohol löslich; verliert beim Kochen mit Wasser alles Mercaptan. Oxydirt sich an trockener Luft zu äthylsulfonsaurem Natrium. — $Zn(C_2H_5S)_2$. — $Cd(C_2H_5S)_2$. — $Hg(C_2H_5S)_2$. Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 120° (OTTO, B. 13, 1290). Sehr wenig löslich in kaltem Alkohol. Löslich in 12—15 Thln. kochendem Alkohol (Liebig, A. 11, 17). Wird von Salpetersäure glatt in das Sulfonsäuresalz $(C_2H_5SO_3)_2Hg$ übergeführt. Zerfällt beim Erhitzen mit Alkohol auf 190° glatt in Quecksilber und Aethyl- disulfid (OTTO, B. 13, 1289). — C_2H_5SHgCl . Darstellung: Durch Fällen einer alkoholischen Mercaptanlösung mit $HgCl_2$. — Blättchen (DEBIS, A. 72, 18); — Verbindung mit Jod: $2Hg(C_2H_5S)_2 \cdot CHJ_3$. Nadeln. Schmelzp.: $85,5^\circ$ (OPPENHEIM, JACKSON, B. 8, 1832). — $TiCl_3$. Gelber Niederschlag, leicht zersetzbar durch Säuren. — $C_2H_5S \cdot TiCl_4$; — $2C_2H_5S \cdot TiCl_4$. (MARÇAY, Bl. 20, 132). — $Sn(C_2H_5S)_4$. Dickes Oel, scheidet beim Kochen mit Wasser Zinn ab; zerfällt bei der trocknen Destillation in Zinn und Aethyldisulfid. — $Pb(C_2H_5S)_2$. Gelber Niederschlag. Zerfällt beim Erhitzen mit Alkohol auf 190° in PbS und Aethylsulfid (OTTO). $P(C_2H_5S)_3$ = Thiophosphorigsäureäther (S. 133). — $As(C_2H_5S)_3$. Darstellung: Aus $AsCl_3$ und C_2H_5SNa . Widrig riechendes Oel. Zerfällt bei der Destillation in Arsen und $(C_2H_5)_2S$. — $SbCl_3 \cdot C_2H_5S$. Oel. — $Bi(C_2H_5S)_3$. Lange, gelbe Nadeln. Schmelzp.: 79° . Ziemlich leicht löslich in Alkohol, schwerer in Aether. — $Fe(C_2H_5S)_2$. Eisenoxydsalze werden durch Mercaptan reduziert und vollständig reducirt. — $Co(C_2H_5S)_2$. — $Ni(C_2H_5S)_2$. — $Pt(C_2H_5S)_2$. Hellgelber Niederschlag (ZEISE). — $Au \cdot C_2H_5S$ (Z.).

Dichlormercaptan (?) $C_2H_4Cl_2S = CH_2Cl \cdot CH_2 \cdot SCl$ (?) (GUTHRIE, A. 113, 275). Bildung. Aus Aethylen C_2H_4 und SCl_2 . — Senfölgartig riechendes Oel, unlöslich in H_2O , fast unlöslich in kaltem Alkohol, löslich in 50 Vol. siedendem Aether; spec. Gew. = 1,408 bei 13° . Zersetzt sich beim Erhitzen.

3. Propylmercaptan C_3H_7SH . 1. Normales. Siedep.: $67-68^\circ$ (ROEMER, B. 6, 70). — $Hg(C_3H_7S)_2$. Blättchen. Schmelzp.: 68° . — 2. Isopropylmercaptan. Siedep.: $57-58^\circ$. — Gibt mit Chromsäure C_3H_6S und bei der Oxydation mit Salpetersäure Isopropylschwefelsäure $C_3H_7SO_3H$ (CLAUS, B. 5, 659; 8, 532).

4. Butylmercaptane C_4H_9SH . 1. Normales. Siedep.: $97-98^\circ$; spec. Gew. = 0,829 bei 0° (SAYTZEW, GRABOWSKY, A. 171, 251; 175, 351). — 2. Isobutylmercaptan. Siedep.: 88° ; spec. Gew. = 0,848 bei $11,5^\circ$ (HUMANN, A. 95, 256). — 3. Secundärbutylmercaptan $(C_4H_9)CH(CH_3)SH$. Siedep.: $84-85^\circ$; spec. Gew. = 0,8299 bei 17° . — $(C_4H_9S)_2Hg$ bildet bei 189° schmelzende Schuppen (REYMAN, B. 7, 1287).

5. Isoamylmercaptan $C_5H_{11}SH$. Siedep.: $120,1^\circ$ (cor.); spec. Gew. = 0,8548 bei 0° (KOPP, A. 95, 346; vgl. KRUTZSCH, A. 52, 317; BALARD, A. 52, 313).

6. Hexylmercaptane $C_6H_{13}SH$. 1. Mit Normalhexyl (?). Aus gechlortem (Stein-) Hexan und KHS. — Siedep.: $145-148^\circ$ (PELOUZE, CAHOURS, A. 124, 291). — 2. secundärem Hexyl $(C_6H_{13})CH(CH_3)SH$. Aus Mannit. — Siedep.: 142° (cor.); spec. Gew. = 0,8856 bei 0° . — $(C_6H_{13}S)_2Hg$ ist flüssig und hat ein spec. Gew. = 1,6502 bei 0° (EISENMEYER, WANKLYN, A. 135, 150).

7. Cetylmercaptan $C_{16}H_{33}SH$. Krystallisirt, schmilzt bei $50,5^\circ$ (FRIDAU, A. 83, 1).

8. Myricylmercaptan $C_{30}H_{61}SH$. Amorphes, gelbliches Pulver. Schmelzp.: 90° (PIEVERLING, A. 183, 349).

VI. Sulfide.



ehen durch Vertretung des Sauerstoffes in einfachen oder gemischten Aethern el. Man stellt sie dar durch Destillation der Alkoholjodüre oder äther- Salze mit Schwefelkaliumlösung. Hierbei entstehen aber auch Mercaptane, so mehr, je größer die zugesetzte Wassermenge ist, weil ein Theil des durch Wasser in Alkali und Sulfhydrat zerlegt wird. Aus dem gleichen en bei der Darstellung von Mercaptanen gleichzeitig Sulfide erhalten, na- Anwendung schwächerer Basen (Na_2S statt K_2S). Leitet man während der H_2S ein, so wird weniger Sulfid gebildet. Durch Destillation mit Lösungen und ätherschwefelsaurem Salz wird dem Sulfid alles Mercaptan entzogen. $HO = C_2H_5.SK + H_2O$ und $C_2H_5.SK + C_2H_5.SO_4K = (C_2H_5)_2S + K_2SO_4$ p. [2] 15, 218).

ie sind flüssig, flüchtig, indifferent. Sie verbinden sich mit einigen Metall- $HgCl_2$. Durch Salpetersäure werden sie in indifferente Sulfoxyde und fone) übergeführt, indem ein oder zwei Atome Sauerstoff sich ablagern. tionsmittel (Zn und HCl) gehen die Sulfoxyde (aber nicht die Sulfone) fide über. Die Sulfone entstehen auch durch Behandeln von Sulfinsäure- kyljodüren, $C_2H_5.SO_2Na + C_2H_5J = C_2H_5.SO_2.C_2H_5$ (OTTO, B. 13, 1274).

lagern sich direkt an die Sulfide an und bilden Jodüre starker Basen. liefern mit Silberoxyd die freien Basen. Letztere, sowie deren Salze sind tzt flüchtig (OEFELE). — Chlor wirkt auf die Sulfide substituierend ein. me) verbindet sich direkt mit den Sulfiden.

inwirkung von Alkoholjodüren auf Kaliumpolysulfid entstehen Polysulfide. den ebenfalls gebildet bei der Einwirkung von Jod auf Natriummercaptide (NEMANN, A. 123, 273) $2C_2H_5.SNa + J_2 = 2NaJ + (C_2H_5)_2S_2$. Durch Re- gehen sie in Monosulfide über. Salpetersäure erzeugt aus denselben zu- ether einer Thiosulfonsäure und dann eine Sulfonsäure: $(C_2H_5)_2S_2 + O_3$ (= $C_2H_5.SO_2.SC_2H_5$) und $(C_2H_5)_2S_2 + H_2O + O_6 = 2C_2H_5.SO_3H$ (LUKA- 1868, 641).

alfid $(CH_3)_2S$. Siedep.: $37,1-37,5^\circ$ bei 754,7 mm (BECKMANN, J. p. [2] 17, ew. = 0,845 bei 21° (REGNAULT, A. 34, 26). Verbindet sich mit Brom zu Bromid $(CH_3)_2S.Br_2$ (CAHOURS, A. 135, 355). — $(CH_3)_2S.HgCl_2$. — (LOIR, A. 87, 371). — $(CH_3)_2S.HgJ_2$. Gelbe Krystalle, die bei 87° schmelzen 234).

let die öligen Substitutionsprodukte $(CH_2Cl)_2S$, $(CHCl)_2S$ und $(CCl_2)_2S$, r das letzte unzersetzt bei $156-160^\circ$ siedet (RICHE, A. ch. [3] 43, 283).

nte Salpetersäure oxydirt das Methylsulfid zu salpetersaurem Schwefel- $(CH_3)_2SO.HNO_3$ (zerfließliche Nadeln), aus denen durch Baryumcarbonat das ls ein in Wasser leicht lösliches Oel erhalten wird, das beim Abkühlen Oxyd verbindet sich direkt mit Salpetersäure und wird durch Zn und wsfelmethyl reducirt.

lulfon $(CH_3)_2SO_2$, durch Erhitzen von Schwefelmethyl mit rauchender im zugeschmolzenen Rohre, krystallisirt in Prismen, schmilzt bei 109° und ohne Zersetzung (SAYTZEW, A. 144, 148).

ylsulfid $(C_2H_5)_2S$. Schwefelmethyl verbindet sich, schon in der Kälte, mit Trimethylsulfinjodür $S(CH_3)_3J$, das in Prismen krystallisirt. Durch d daraus die stark alkalische, ölige Base erhalten. Auch beim Erhitzen methyl mit Aethylenbromid, Methylenjodid, HJ oder HBr entstehen Trime- : $3(CH_3)_2S + C_2H_4.Br_2 = 2S(CH_3)_3Br + C_2H_4S$ (CAHOURS, A. 125, 355; 5] 10, 13). Ebenso beim Erhitzen von (2 Mol.) CH_3J mit (1 Mol.) Schwefel (KLINGER, B. 10, 1880). — Das salzsaure und schwefelsaure Salz sind eflich. — $(CH_3)_3S.Cl.AuCl_4$, dicke Säulen, sehr leicht löslich in Wasser. — 1_4 . Combinationen von Würfel und Oktaëder (KLINGER). — Trimethylsulfin- $H_2S.HS + H_2O$. Bildung: Aus dem Oxyd und H_2S (BROWN, BLAICKIE, J. Verhält sich wie die Alkalisulphydrate. Löst Trimethylsulfinoxyd und bildet das S_3S , das sich beim Eindampfen seiner wässrigen Lösung in Methylsulfid umsetzt $3CH_3)_2S$. — Trimethylsulfinulfid löst Schwefelantimon und Schwefel, Bildung von $[S(CH_3)_3]_2S_3$. Es oxydirt sich rasch an der Luft. — Hyposulfid + H_2O . Bildung: Bei der Oxydation einer wässrigen Lösung von Trimethyl- an der Luft (BROWN, BLAICKIE). — Rechtwinklige Prismen. Sehr hygroskopisch.

Unlöslich in Alkohol; liefert bei 135° Dimethylsulfid $(\text{CH}_3)_2\text{S}$. — Trimethylsulfidchlorid und -jodat explodiren bei 140° (BROWN, BLAQUIE). — Das Oxalat $[\text{S}(\text{CH}_3)_3]_2\text{C}_2\text{O}_4$ bildet hygroskopische Blätter. Es zerfällt bei 140° in Dimethyldisulfid und Oxalsäuremethyl $[\text{S}(\text{CH}_3)_3]_2\text{C}_2\text{O}_4 = (\text{CH}_3)_2\text{S}_2 + (\text{CH}_3)_3\text{C}_2\text{O}_4$.

Methyldisulfid $(\text{CH}_3)_2\text{S}_2$. Siedep.: $116-118^{\circ}$ (CAHOURS, A. 61, 92); bei 1 mm bei $743,8$ mm (PIERRE, A. 80, 128); spec. Gew. = $1,06358$ bei 0° ; = $1,046$ bei 18° . Bindet sich mit Chlor zu $(\text{CH}_3)_2\text{S}_2\text{Cl}_2$, das gelbe, rhombische Krystallblätter bildet. Das überschüssige Chlor entsteht Perchlormethylsulfid $(\text{CCl}_3)_2\text{S}$ (RICHE, A. 92, 356). Dünnte Salpetersäure führt das Methyldisulfid in methylthiosulfonsaures Methyl $(\text{CH}_3)_2\text{S}_2\text{O}$ über (LUKASCHEWICZ).

Perchlormethyltrisulfid $(\text{CCl}_3)_3\text{S}_3$ entsteht neben Perchlormethylmercaptan CCl_3SH beim Einleiten von trockenem Chlor in mit Jod versetzten Schwefelkohlenstoff. — Prismen, schmilzt bei $57,4^{\circ}$, zersetzt sich beim Destilliren (RATHKE, A. 167, 209).

2. Aethylsulfid $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}$. — *Bildung.* Aus Zinkäthyl und Thionylchlorid S (GAUCHE, A. 143, 266); bei der Destillation von Quecksilbermercaptid: $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}_2\text{Hg} + (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S} + \text{HgS}$. — Unangenehm riechende, in Wasser unlösliche Flüssigkeit, Siedep.: 91° ; spec. Gew. = $0,8367$ bei 0° (PIERRE, J. 1851, 51); Siedep.: $91,9^{\circ}$ bei $754,7$ mm (B. MANN, J. pr. [2] 17, 451). Indifferent, entwickelt mit Natrium keinen Wasserstoff, bindet sich direkt mit einigen Chloriden u. s. w. — Aus einer alkoholischen Sublimatflüssigkeit wird durch Aethylsulfid die Verbindung $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S} \cdot \text{HgCl}_2$ krystallinisch gefällt. Sie krystallisiert aus Aether in monoklinen Prismen und schmilzt bei 90° . — $2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S} \cdot \text{PtCl}_4$, gelbe Nadeln bei 108° schmelzen (LOIR, A. ch. [3] 39, 441). — $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S} \cdot \text{HgJ}_2$, gelbe bei 110° schmelzende Krystalle (LOIR, A. 107, 234). — $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S} \cdot \text{TiCl}_4$; $2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S} \cdot \text{TiCl}_4$ (DEMARÇAY, B. 20, 107).

Chlor wirkt auf Aethylsulfid ein unter Bildung von: $(\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl})_2\text{S}$ hellgelbe Flüssigkeit, Siedep.: $167-172^{\circ}$; spec. Gew. = $1,547$ bei 12° ; — $(\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl})_3\text{S}$, flüssig; Siedep.: $189-192^{\circ}$; spec. Gew. = $1,219$ bei $13,5^{\circ}$; — $(\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl})_4\text{S}$, flüssig, Siedep.: $217-222^{\circ}$. Durch weiteres Chloriren im direkten Sonnenlicht entstehen C_2Cl_6 und wahrscheinlich $(\text{C}_2\text{Cl}_5)_2\text{S}$ (RICHE, A. 92, 358). — Das Hexachloräthylsulfid $(\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}_6)_2\text{S}$ entsteht auch durch Einwirkung von Chlor auf Tetrachloräthylsulfid $(\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}_4)_2\text{S}$, welches aus C_2H_4 und Cl_2S_2 erhält (GUTHRIE, A. 116, 241).

Brom verbindet sich mit Schwefeläthyl zu $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SBr}_2$, das gelbroth, krystallinisch und sich leicht zersetzt. Durch KJ erhält man daraus das Jodid $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}_2$ als schwache Flüssigkeit. Zinkäthyl führt das Jodid wieder in Aethylsulfid über (RATHKE, A. 152, 153).

Salpetersäure vom spec. Gew. = $1,2$ oxydirt das Aethylsulfid zu dem Oxyde $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SO}$. Dies ist eine dicke, in Wasser leicht lösliche Flüssigkeit, die in der Kälte erstarrt und nicht ohne Zersetzung destillirt werden kann. Durch Zn und H_2SO_4 wird das Oxyd in Aethylsulfid reducirt (SAYTZEW, A. 144, 153). — $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SO} \cdot \text{HNO}_3$, Syrup (BECKMANN, J. pr. [2] 17, 473).

Durch rauchende Salpetersäure geht Aethylsulfid in **Aethylsulfon** $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SO}_2$ über. Dasselbe entsteht auch aus Bleiäthyl und SO_2 (FRANKLAND, LAWRENCE, B. 12, 13). Es bildet rhombische Tafeln, schmilzt bei 70° und siedet unzersetzt bei 248° . Es ist in $6,4$ Thl. Wasser bei 16° . Von PCl_5 oder Zinkäthyl wird es nicht angegriffen (OEFLE, A. 132, 88).

Triäthylsulfidjodür $\text{S}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{J}$ entsteht leicht beim Kochen von $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}$ mit Jodäthyl und etwas Wasser (OEFLE, A. 132, 82). Es bildet sich auch bei der Einwirkung von HJ auf Schwefeläthyl $2[\text{C}_2\text{H}_5]_2\text{S} + \text{HJ} = \text{S}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{J} + \text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$, oder von HJ auf Mercaptan $3\text{C}_2\text{H}_5\text{SH} + \text{HJ} = \text{S}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{J} + 2\text{H}_2\text{S}$, und von Jodäthyl auf Mercaptan $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH} + 2\text{C}_2\text{H}_5\text{J} = \text{S}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{J} + \text{HJ}$ (CAHOURS, A. 135, 352; 136, 151).

Das Jodür krystallisirt in rhombischen Blättern. Es löst sich leicht in Wasser und zerfällt beim Destilliren in $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}$ und $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$. Zinkäthyl ist ohne Wirkung auf das Jodür. — Durch Silberoxyd erhält man daraus das freie Triäthylsulfidoxydhydrat $\text{S}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{OH}$ in sehr zerfließlichen Krystallen. Dies ist eine starke Base, bläut Lack und zieht begierig Kohlensäure an, treibt Ammoniak aus und fällt Metalloxyde. Die Krystalle krystallisiren schwer und sind zerfließlich.

Salze: DEHN, A. Spl. 4, 90. Das salzsaure Salz giebt mit PtCl_4 die Verbindung $2\text{S}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{HCl} \cdot \text{PtCl}_4$ in dunkelrothgelben, monoklinen Prismen, die sich bei $20,7^{\circ}$ in 30 Thl. Wasser lösen. — $\text{S}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl} \cdot 4\text{HgCl}_2$. Löslich in $65,8$ Thl. Wasser von 20° , in 8 Thl. bei 30° . — $\text{S}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{J} \cdot \text{HgJ}_2$. — $\text{S}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{J} \cdot \text{TiCl}_4$ (JÖRGENSEN, J. pr. [2] 6, 82). — $\text{S}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NO}_3 \cdot \text{AgNO}_3$.

Das Cyanid $\text{S}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{CN}$ erhält man aus dem Jodür und AgCy . Es krystallisirt in Nadeln und zerfällt beim Kochen mit Natron in $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}$, NH_3 und Propionsäure (GAUCHE, Z. 1868, 186).

Aethyldisulfid $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}_2$. — *Bildung.* Aus Mercaptan und conc. H_2SO_4 : $2\text{C}_2\text{H}_5\text{SH} + \text{H}_2\text{SO}_4 = (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}_2 + \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ (ERLENMEYER, LISENKO, J. 1861, 590).

rd (C_2H_5S), und HJ (Siedep.: 127°) bei 160° (BÖTTINGER, B. 11, 2206). — Man
dar durch Destillat von äthylschwefelsaurem Kali, Kaliumdisulfid und Wasser
l. 11, 1; MORIN, A. 52, 267; LÖWIG, KOPP, A. 35, 345; CAHOURE, A. 61, 98)
h Versetzen einer wässrigen Natriummercaptidlösung mit etwas weniger als der
ben Menge Jod (KEKULÉ, LINNEMANN, A. 123, 279). — Knoblauchartig riechen-
Siedep.: 151° (CAHOURE); in Wasser sehr wenig löslich. Giebt mit verd. HNO_3
ulfonsaures Aethyl $C_2H_5SO_3SC_2H_5$. Mit Jodäthyl liefert Aethyldisulfid Triäthyl-
r.

loräthylsulfid ($CH_3Cl.CH_2$) $_2S$ entsteht aus Aethylen C_2H_4 und Chlorschwefel
i 100° (GUTHRIE, A. 119, 91; 121, 108). — Blassgelbes Oel vom spec. Gew.
ei 19° , dem durch alkoholisches Kali alles Chlor entzogen wird, indem ($CH_3[OH]$).
ntsteht, eine in Wasser unlösliche Flüssigkeit. Durch Chlor geht das Dichlor-
id in Hexachloräthylsulfid ($C_2H_2Cl_6$) $_2S$ über.

schloräthylsulfid (C_2H_5Cl) $_2S$ erhält man beim Durchleiten von Aethylen
lenden Chlorschwefel (SCl). — Blassgelbes Oel, spec. Gew. = 1,599 bei 11° ; nicht
flüchtig, in Wasser unlöslich, giebt mit Chlor: (C_2H_5Cl) $_2S$ (GUTHRIE, A.

yltetrasulfid (C_2H_5) $_4S_4$ bildet sich bei der Einwirkung von S_2Cl_2 auf Mercap-
: in CS_2 gelöst. $2C_2H_5SH + S_2Cl_2 = (C_2H_5)_4S_4 + 2HCl$. Es ist ein widrig
Oel, das bei der Destillation im Dampfströme in Trisulfid und Schwefel zer-
m Erhitzen mit Schwefel auf 150° geht es in Pentasulfid (C_2H_5) $_5S_5$ über,
äbe Masse bildet (CLAESSON, J. pr. [2] 15, 214).

yläthylsulfid $CH_3S.C_2H_5$. Siedep.: $65-66^\circ$ (KRÜGER, J. pr. [2] 14, 206);
— 0,837 bei 20° (CLAESSON). Giebt bei der Oxydation öliges ($CH_3(C_2H_5)SO$.
 $3C_2H_5$). HgJ_2 , gelbes Krystallpulver (LINNEMANN, A. 120, 64).

yläthylsulfon ($CH_3.C_2H_5$) SO_2 . — *Bildung.* Beim Oxydiren des Sulfids
s mit rauchender Salpetersäure oder mit $KMnO_4$ (BECKMANN, J. pr. [2] 17,
Feine Nadeln. Schmelzp.: 36° . Siedet unzersetzt. Leicht löslich in Wasser und
chwer in kaltem Aether, äußerst leicht in C_6H_6 und $CHCl_3$.

yläthylsulfinjodür (C_2H_5) $_2CH_2.SJ$ bildet sich durch Erwärmen auf 100°
 $_2S$, CH_3J und $\frac{1}{4}$ Vol. H_2O (KRÜGER). — Es ist ein Syrup. Auch die anderen
Base krystallisiren schwer, leichter die Doppelsalze. — Das Chloroplatinat krystal-
is, es schmilzt unter Zersetzung bei 214° . — (C_2H_5) $_2CH_2.SCl.AuCl_3$, lange, gelbe
e bei 192° schmelzen. — (C_2H_5) $_2CH_2.SCl.6HgCl_2$, hexagonale Krystalle, Schmelzp.:
 $_2H_5$) $_2CH_2.SCN.HgJ_2$.

isomere Aethylmethyläthylsulfinjodür (C_2H_5)(CH_3) $S.C_2H_5J$ entsteht aus
rsulfür und C_2H_5J (KRÜGER). — Es krystallisirt in äußerst zerfließlichen
— Das Chloroplatinat schmilzt bei 186° ; es krystallisirt monoklin und geht durch
geriren seiner wässrigen Lösung in die isomere Verbindung des Methyläthylsulfins
as Golddoppelsalz schmilzt bei 178° . — (C_2H_5)(CH_3S)(C_2H_5) $CN.HgJ_2$.

at man CH_3J und (C_2H_5) $_2S$ auf 120° , statt auf 100° , so erhält man kein
thylsulfinjodür, sondern Trimethyl- und Triäthylsulfinjodür: $2(C_2H_5)_2S + 3CH_3J$
 $J + (C_2H_5)_2SJ + C_2H_5J$. Jodäthyl wirkt selbst bei 150° auf (CH_3) $_2SJ$ nicht
odmethyl und (C_2H_5) $_2SJ$ setzen sich leicht um: $(C_2H_5)_2SJ + 3CH_3J = (CH_3)_2SJ$
(KRÜGER).

ylsulfide (C_3H_7) $_2S$. 1. Mit Normalpropyl. Siedep.: $130-135^\circ$; spec. Gew.
ei 17° (CAHOURE, J. 1873, 517). — $S(C_3H_7)_2$ (CAHOURE, A. ch. [5] 10, 47).
secundärem Propyl. Siedep.: $120,5^\circ$ bei 763,1 mm (BECKMANN, J. pr. [2])
Wird von Salpetersäure zu Isopropylsulfonsäure, Oxalsäure und Schwefelsäure
ACE, B. 8, 533). Mit Chamäleonlösung erhält man Isopropylsulfon (C_3H_7) SO_2 .
linisch ist, bei 36° schmilzt und in Wasser äußerst leicht löslich ist (BECKMANN).

lsulfide (C_4H_9) $_2S$. 1. Mit Normalbutyl. Siedep.: 182° ; spec. Gew. = 0,8523
YTZEW, A. 171, 253). Salpetersäure vom spec. Gew. = 1,3 führt es in das
 H_2SO_4 über, welches in Nadeln krystallisirt und bei 32° schmilzt. Rauchende
re erzeugt das Sulfon (C_4H_9) SO_2 Krystallplatten, Schmelzp.: $43,5^\circ$ (GRABOWSKY,
8). — 2. Isobutylsulfid. Siedep.: $172-173^\circ$ (bei 747 mm); (GRABOWSKY,
A. 171, 254); Siedep.: $170,5$ bei 752 mm; spec. Gew. = 0,8363 bei 10° (BECK-
3. Mit secundärem Butyl (C_4H_9) $_2S$. Siedep.: 165° ; spec. Gew. = 0,8317
verbindet sich mit CH_3J zu (C_4H_9) $_2CH_2.SJ$ (REYMAN, B. 7, 1288).

4. Kieselsaures Isobutyl $(C_4H_9)_4SiO_4$. Siedep.: 256—260°; spec. Gew. = 0 (CAHOURS, *J.* 1874, 349).

5. Kieselsaures Isoamyl $(C_5H_{11})_4SiO_4$. Siedep.: 322—325°; spec. Gew. = 0 (EBELMEN).

Dimethyldiisoamyläther $(C_5H_{11})_2(CH_3)_2SiO_4$. Siedep.: 225—235°.

Aethyltriisoamyläther $(C_5H_{11})_3(C_2H_5)SiO_4$. Siedep.: 280—285°; spec. Gew. = 0,913 bei 0°.

Diäthyldiisoamyläther $(C_5H_{11})_2(C_2H_5)_2SiO_4$. Siedep.: 245—250°; spec. Gew. = 0,915 bei 0°.

Triäthylisoamyläther $(C_5H_{11})(C_2H_5)_3SiO_4$. Siedep.: 216—225°.

14. Titansäureäther.

(DEMARÇAY, *J.* 1875, 462.)

Die Verbindung $Ti(OC_2H_5)_2Cl_2 \cdot C_2H_5O$ entsteht bei der Einwirkung von $TiCl_4$ auf 4 Moleküle absoluten Alkohol. Sie bildet bei 105—110° schmelzende Massen, welche durch Wasser zersetzt werden. Behandelt man sie mit Natriumalkohol, so erhält man den unbeständigen Titansäureäther $(C_2H_5)_4TiO_2$, welcher in langem Zeitraume krystallisirt und mit Wasser sofort Titansäure abscheidet.

Aethyltitantrichlorid $(C_2H_5)_3TiOCl_3$ erhält man beim Destilliren von Aether $(C_2H_5)_2O$ (FRIEDEL, CRAFTS, *Bl.* 14, 98). — Der Körper krystallisirt, schmilzt bei 76—78° und siedet bei 186—188° (cor.) (BEDSON, *A.* 180, 235).

Bei der Einwirkung von $TiPCl_3$ oder $TiPCl_7O$ auf Alkohole entstehen die Verbindungen $(CH_3O)_3TiCl \cdot PH_3O_4$, $(C_2H_5O)_3TiCl \cdot PH_3O_4$. Es sind gummiartige Massen, welche durch Wasser in HCl und $(C_2H_5O)_2TiO \cdot PH_3O_4$ u. s. w. zerfallen. Die letztere ist unlöslich in Wasser und Aether, aber löslich in Alkohol (WEHRLIN, *G.* 30, 248).

Zirkonchlorid setzt sich mit Alkohol um in Chloräthyl und Zirkonerde ($HOZrO_2$) (A. 181, 235).

15. Wolframsäureäther.

Bei der Einwirkung von Wolframoxychlorid $WOCl_4$ auf absoluten Alkohol erhält man ein weißes, in Wasser, Aether und Alkohol unlösliches, amorphes Pulver $2WO_3$ (MALY, *A.* 139, 240). — Wolframsaures Silber bildet mit Jodäthyl: AgJ , $(C_2H_5O)_2WO_3$ (GÖSSMANN, *A.* 101, 218).

IV. Einfache und gemischte Aether.

Dieselben können betrachtet werden als Verbindungen der Alkohole unter sich, in denen durch den Sauerstoff zwei gleiche Alkoholradikale zusammengehalten, so entstehen die einfachen Aether, bei verschiedenen Radikalen die gemischten Aether. Man erhält sie sich bei der Einwirkung von Silberoxyd auf die Alkoholjodüre; bei der Einwirkung von Jodäthyl (BERTHELOT, *A.* 92, 351) oder überhaupt Aether unorganischer Säuren (FRIEDEL, STEIN, *A.* 112, 121) auf Natriumalkoholate und beim Erhitzen der Alkohole mit concentrirter Schwefelsäure. Im letzteren Falle ist die Reaktion eine continuirliche und verläuft nach den Gleichungen: 1. $C_2H_5.OH + H_2SO_4 = C_2H_5.HSO_4 + H_2O$. Die gebildete Schwefelsäure wird aber in höherer Temperatur von dem Alkohol zersetzt. 2. $C_2H_5.HSO_4 + C_2H_5.OH = (C_2H_5)_2O + H_2SO_4$. Aether und Wasser destilliren über, die zurückgesetzte Schwefelsäure wirkt auf ein ferneres Molekül Alkohol u. s. f. Theoretisch genügt daher eine kleine Menge Schwefelsäure zur Umwandlung einer unbegrenzten Menge Alkohol in Aether, wenn nicht gleichzeitig die Schwefelsäure zum Theile verdunstet würde (WILLIAMSON, *A. ch.* [3] 40, 98).

Die einfachen und gemischten Aether sind Flüssigkeiten, leichter als Wasser, in denen darin wenig oder gar nicht löslich. Sie sind von großer Beständigkeit: Ammoniak, Alkalien und verdünnte Säuren sind ohne Einwirkung. Ebenso PCl_3 in der Kälte. Concentrirte Schwefelsäure entwickelt keinen Wasserstoff, wenn die Aether rein, d. h. alkohol- und wasserfrei sind. Concentrirte Schwefelsäure verbindet sich mit den Aethern zu Aetherschwefelsäure. Schwefelsäureanhydrid bildet schwefelsaure und isäthionsaure Aether. Aether der primären Radikalen werden von 1- oder 2procentiger Schwefelsäure bei 150°

größen. Aether mit secundären oder ungesättigten Radikalen zerfallen aber, bei gleicher Behandlung, in Alkohole (ELTEKOW, *B.* 10, 1902). Phosphorsäureanhydrid wirkt nicht ein. Salpetersäure und Chromsäure wirken oxydirend. Chlor wirkt lebhaft ein unter Bildung von Substitutionsprodukten. Bei 0° spaltet Jodwasserstoffgas die Aether in Alkohol und Jodür. Aus einem gemischten Aether tritt das kohlenstoffärmere Radikal als Jodür aus: $(C_2H_5)_2O(C_2H_5) + HJ = C_2H_5J + C_2H_5.OH$. Namentlich bei C_2H_5 -haltigen Aethern tritt diese Reaktion leicht ein (SILVA, *B.* 8, 1352; 9, 852). Die Aether verbinden sich direkt mit einigen Metallchloriden.

A. Einfache Aether.



1. Methyläther $(CH_3)_2O$. — *Bildung.* Beim Erhitzen von Holzgeist mit Borsäureanhydrid. — *Darstellung.* 1,3 Thl. Holzgeist werden mit 2 Thln. conc. H_2SO_4 auf 140° erhitzt. Man leitet das Gas in conc. H_2SO_4 (welche davon 600 Vol. absorbiert) und tropft in die Schwefelsäure Lösung das gleiche Volumen Wasser (ERLENMEYER, KRIECHBAUMER, *B.* 7, 699). *Darstellung im Großen:* TELLIER, *J.* 1877, 1157. — Gas, siedet bei $-23,65^\circ$ (REGNAULT, *J.* 1852, 70); spec. Gew. = 1,617 (gegen Luft). Verbindet sich mit Salzsäuregas zu der bei 2° siedenden Verbindung $(CH_3)_2O.HCl$ (FRIEDEL, *Bl.* 24, 160, 241).

Chlormethyläther $CH_3Cl.OCH_3$ (FRIEDEL, *Bl.* 28, 171). Siedep.: $59,5^\circ$ bei 759 mm. Mischt sich mit Wasser in HCl , Holzgeist und Trioxymethylen $(CH_2O)_3$. Ammoniak wandelt ihn in Hexamethylenamin. Kaliumacetat liefert ein bei 117–118° siedendes Acetat $(CH_3)_2O(C_2H_5O)(OCH_3)$, das durch Wasser und Alkalien, wie der Chlormethyläther, zerlegt wird.

Dichlormethyläther $(CH_3Cl)_2O$. Siedep.: 105° ; spec. Gew. = 1,315 bei 20°. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser in HCl , Trioxymethylen und Ameisensäure (BUTLEROW, *Z.* 185, 618).

Tetrachlormethyläther $(CHCl_2)_2O$. Siedep.: 130° ; spec. Gew. = 1,606 bei 20°.

Perchlormethyläther $(CCl_3)_2O$. Siedep.: 100° ; spec. Gew. = 1,597. Die Dampfdichte = 4,67 (REGNAULT, *A.* 34, 29) entspricht nur der halben Molekularformel. Es tritt also offenbar beim Destilliren eine Spaltung ein (etwa $C_2Cl_6O = CCl_4 + CCl_2O$) und erklärt sich daraus der auffallend niedere Siedepunkt des Körpers.

Aethyläther (Schwefeläther) $(C_2H_5)_2O$. — *Bildung.* Aus Alkohol und HCl , HBr oder HJ bei 200–240°; beim Erhitzen von Alkohol mit $ZnCl_2$, $SnCl_4$, $HgCl_2$, $CaCl_2$, $MgSO_4$, Chromalaun auf 300° entsteht Aether (REYNOSO, *A. ch.* [3] 48, 385) $C_2H_5.OH + HCl = C_2H_5Cl + H_2O$ und $C_2H_5Cl + C_2H_5.OH = (C_2H_5)_2O + HCl$. Auf der gleichen Ursache beruht die Einwirkung der Salze, da diese bei der hohen Temperatur etwas Säure verdrängen. Bei der Destillation von Alkohol mit Phosphorsäure oder Arsensäure wird Aether abdestilliert. — Aus Jodäthyl und Natriumoxyd Na_2O bei 180° (GREENE, *Bl.* 29, 158).

Darstellung. Man mengt 9 Thle. conc. H_2SO_4 mit 5 Thln. Weingeist (von 90° „), erhitzt zum Kochen und lässt langsam Alkohol nachfließen, wobei die Temperatur der siedenden Mischung zwischen 130–140° gehalten werden muss. Der überdestillierte Aether wird, zur Entfernung von SO_2 , mit Kalkmilch geschüttelt und rektifiziert. Die letzten Spuren beigemengten Wassers oder Alkohols entfernt man durch wiederholtes Schütteln mit Chlorcalciumlösung und Destilliren über Natrium oder P_2O_5 .

Siedep.: $34,97^\circ$ (REGNAULT); spec. Gew. = 0,7360 bei 0°; = 0,7185 bei 17,5° (HAGER). Dieser Aether erstarrt nicht bei -100° (MITCHELL, *A.* 37, 356; FRANCHIMONT, *B.* 1830). Sein Dampf ist sehr schwer und fließt noch leichter als Kohlensäuregas an den Wänden der Gefäße herunter; er bildet mit Luft ein explosives Gemenge. Bei 17,5° mischt sich 12 Thle. Wasser 1 Thl. Aether und 35 Thle. Aether 1 Thl. Wasser. 100 Thle. absoluter Aether lösen bei 12° 2 Vol. Wasser (NAPIER, *Bl.* 29, 122). Die Gegenwart von Alkohol im Aether erhöht diese Löslichkeit. Schüttelt man Aether mit dem gleichen Volumen CS_2 , so trübt sich das Gemisch bei Anwesenheit von Wasser. Ein Stückchen Natrium mit Aether übergossen färbt sich nach 24 Stunden gelblich, und ebenso der Aether bei Gegenwart von Alkohol (BÖTTGER, *F.* 11, 463). Löslichkeit des Aethers in Salzsäure: DRAPER, *J.* 1877, 76. — Platinmohr, Chromsäure oder Salpetersäure oxydirt den Aether zu Essigsäure. PCl_5 wirkt erst bei 180° ein. Mit conc. H_2SO_4 verbindet sich der Aether zu Aethylschwefelsäure. Aether mit Wasser und einer kleinen Menge H_2SO_4 auf 150–180° erhitzt, bildet Alkohol (ERLENMEYER, *Z.* 1868, 343). Aether mischt sich mit HJ gesättigt, giebt mit Leichtigkeit C_2H_5J (SILVA, *B.* 8, 904).

Beim Einathmen bewirkt der Aether Gefühlslosigkeit.

Hofmann's Tropfen (Spiritus aethereus) sind ein Gemisch von 1 Thl. Aether 3 Thln. Weingeist. — Der Aether löst Fette, Alkaloide u. s. w.

Hydrat $C_4H_{10}O \cdot 2H_2O$. — *Bildung*. Entsteht als fester Anflug beim Filtriren ätherischen Lösung (TANRET, *Bl.* 30, 505). — Existirt nur unterhalb $-3,5^\circ$.

Additionsprodukte des Aethers. — $BeCl_2 \cdot 2C_4H_{10}O$. Große Prismen (ATTER, *B.* 9, 858). — $HgBr_2 \cdot 3C_4H_{10}O$ (NICKLÈS, *J.* 1861, 200). — $AlBr_3 \cdot C_4H_{10}O$ (NICKLÈS). — Aluminium und Jod giebt Aether die Verbindung $AlJ_3 \cdot Al(C_2H_5O)_3$ (S. 94). — $TiCl_3 \cdot C_4H_{10}O + H_2O$. — $2TiBr_3 \cdot 3C_4H_{10}O$ (NICKLÈS, *J.* 1864, 252). — $TiCl_4 \cdot C_4H_{10}O$. Krystallin. Schmelzp.: $42-45^\circ$; Siedep.: $118-120^\circ$. Zerfällt rasch in $TiCl_3(OC_2H_5)$ (BEDSON, *A.* 180, — $SnCl_4 \cdot C_4H_{10}O$ (KULLMANN, *A.* 33, 106 und 192; LEWY, *J. pr.* 36, 146) — $SnBr_4 \cdot C_4H_{10}O$ (NICKLÈS, *J.* 1861, 200). — $3PCl_3 \cdot 2C_4H_{10}O$. Blättchen. Löslich in Aether. Zersetzt heftig mit Wasser unter Bildung von Phosphorsäure und Aethylphosphorsäure, ohne dass gleichzeitig Aether frei wird. Entwickelt beim Erhitzen HCl und PCl_3 (LIEBERMANN, *LANDOLPH* *B.* 13, 690). — $VdOCl_3 \cdot C_4H_{10}O$. Metallglänzende, grüne Krystalle. Schmilzt unter 20° . durch Wasser zersetzt (BEDSON, *A.* 180, 235). — $SbCl_5 \cdot C_4H_{10}O$. Schmelzp.: 68° (WILL, *B.* 9, 1134). — $SbBr_3 \cdot C_4H_{10}O$; — $SbBr_3 \cdot 2C_4H_{10}O$ (NICKLÈS, *J.* 1861, 594). — $BiBr_3 \cdot C_4H_{10}O$. Sehr zerfließliche rhombische Prismen (NICKLÈS).

Substitutionsprodukte (LIEBEN, *A.* 111, 121; 146, 180; — ABELJANZ, *A.* 197; — JACOBSEN, *B.* 4, 215). Chlor wirkt sehr heftig auf Aether ein; man muss Eis kühlen, um Entzündung zu vermeiden. Beim Arbeiten im Dunkeln verdrängt Chlor den Wasserstoff nur in einer Aethylgruppe, und zwar in folgender Reihe:



Monochloräther $CH_3CHCl.O.C_2H_5$. Entsteht auch beim Sättigen eines Gemenges Aldehyd und Alkohol mit Salzsäure $CH_3.CHO + C_2H_5.OH + HCl = C_2H_4Cl.O.C_2H_5 + H_2O$ (WÜRTZ, FRAPOLLI, *A.* 108, 226). — Siedep.: $97-98^\circ$. Zerfällt mit conc. H_2SO_4 in Aldehyd und Alkohol (resp. Aethylschwefelsäure). Natriumalkoholat bildet $NaCl$ Acetal $CH_3.CH(OC_2H_5)_2$. Wasser zerlegt den Monochloräther in HCl und Aldehydäthyl $CH_3.CH.OH(OC_2H_5)$ (JACOBSEN).

Dichloräther $CH_2Cl.CHCl.O.C_2H_5$. Siedep.: $140-147^\circ$; spec. Gew. = 1,174 bei 0° . Zerfällt mit conc. H_2SO_4 in HCl , Aethylschwefelsäure und Chloraldehyd $CH_2Cl.CHO$. — bildet C_2H_5Cl und andere Chloride (ABELJANZ). Mit Wasser auf $115-120^\circ$ erhitzt, zerfällt der Dichloräther in HCl und Chloraldehydäthylat $CH_2Cl.CH \begin{smallmatrix} \nearrow OH \\ \searrow OC_2H_5 \end{smallmatrix}$, das durch feine Wirkung des Wassers in Alkohol, Chloraldehyd und Glykolsäurealdehyd $CH_2(OH).CHO$ übergeht. Mit Natriumalkoholat entsteht zunächst Chloracetal $CH_2Cl.CH(OC_2H_5)$, beim Erhitzen mit überschüssigem Natriumalkoholat, im zugeschmolzenen Rohr, Aethylglykolacetal $CH_2(OC_2H_5).CH(OC_2H_5)_2$. Ebenso wirkt Natriummethylat. Essigsäure Silber bildet $AgCl$ und $CH_2Cl.CH \begin{smallmatrix} \nearrow OC_2H_5 \\ \searrow OC_2H_5 \end{smallmatrix}$ (BAUER, *A.* 134, 176).

Auf eine ätherische Lösung von Dichloräther wirkt Zinkäthyl unter Bildung Aethylchloräther $CH_2Cl.CH(C_2H_5).OC_2H_5$. Siedep.: 141° ; spec. Gew. = 0,9735 bei 0° . Durch HJ entstehen daraus C_2H_5J und secundäres Butyljodür. Mit Natriumäthylat entsteht Butylenglykoldiäthyläther $CH_2(OC_2H_5).CH(C_2H_5).OC_2H_5$. (Siedep.: 147°) (LIEBEN, *A.* 123, 133, 287). — Ueberschüssiges Zinkäthyl und Dichloräther liefern $CH_2(C_2H_5)CH(C_2H_5).O.C_2H_5$ (Siedep.: $131,4^\circ$ bei 749,6 mm; spec. Gew. = 0,7865 bei 0°) (LIEBEN, *A.* 178, 14). Der Körper zerfällt mit HJ in C_2H_5J und $C_6H_{13}J$, das sich aber nicht wie $CH_2(C_2H_5).CH(C_2H_5).OC_2H_5$ sondern wie $CH_3.CHJ.C_4H_9$ verhält (s. Hexylalkohol, S. 100). Dichloräther und Zinkäthyl geben $CH_2Cl.CH(CH_3).OC_2H_5$. (Siedep.: $117-118^\circ$; spec. Gew. = 0,9842 bei 0°).

Beim Behandeln von Dichloräther mit conc. Kalilauge entstehen zwei isomere Produkte $C_4H_9ClO_2$, ein Körper $C_8H_{16}Cl_2O_3$ und daneben wenig Glykolsäure, aber keine Essigsäure.

α - $C_4H_9ClO_2 = CH_2Cl.CH \begin{smallmatrix} \nearrow OH \\ \searrow C_2H_5 \end{smallmatrix}$ ist Chloraldehydalkoholat. Es siedet bei 93° und zerfällt beim Destilliren in H_2O und öliges, bei $163-165^\circ$ siedendes $C_2H_5Cl_2$ $CH_2Cl.CH \begin{smallmatrix} \nearrow \\ \searrow \end{smallmatrix} O \begin{smallmatrix} \nearrow OC_2H_5 \\ \searrow OC_2H_5 \end{smallmatrix}$, welches durch conc. H_2SO_4 in Chloraldehyd und Alkohol (resp. Aethylschwefelsäure) gespalten wird. Es ist dies dasselbe Condensationsprodukt, welches direkt aus Dichloräther und Kalilauge entsteht.

β - $C_4H_9ClO_2 = CH_2(OH)CHCl.O.C_2H_5$ ist Oxychloräther. Er siedet bei $151-152^\circ$ und ist keiner Condensation fähig. Durch conc. H_2SO_4 wird er in HCl , Alkohol und Glykolsäurealdehyd $CH_2(OH).CHO$ gespalten.

Ein isomerer Dichloräther ist der salzsaure Aldehyd $\text{CH}_3\text{CHCl.OCHCl.CH}_3$ (Aldehyd).

Trichloräther $\text{CHCl}_2\text{CHCl.OC}_2\text{H}_5$. Siedet nicht unzersetzt. Giebt mit Natriumalkohol Dichloracetal $\text{CHCl}_2\text{CH(OC}_2\text{H}_5)_2$, das durch conc. H_2SO_4 in Alkohol und Dichlorhyd gespalten wird. — Trichloräther aus Dichloracetal und PCl_5 , siedet $7-168^\circ$ (KREY, J. 1876, 475).

Setzt man die Einwirkung des Chlors auf Aether bei 90° fort, so entstehen Tetrachloräther. Hier hört die Wirkung des Chlors im Dunkeln auf, und nur beim Erhitzen im Sonnenlicht gelingt es, sämtlichen Wasserstoff zu verdrängen.

Tetrachloräther $\text{CCl}_2\text{CHCl.OC}_2\text{H}_5$. — *Bildung*. Aus Monochloräther und Chlor, Gegenwart von Jod (WÜRTZ, VOGT, Z. 1871, 679); beim Behandeln von Chloralaldehyd $\text{CCl}_2\text{CH(OH)(OC}_2\text{H}_5)$ mit PCl_5 (HENRY, B. 4, 101, 435; PATERNO, PISATI, J. 1871, 303). — Siedet bei $189,7^\circ$ (bei 758,7 mm); spec. Gew. = 1,4379 bei 0° ; = 1,4182 bei 2° . Zerfällt beim Erhitzen mit Wasser im Rohr oder direkt mit conc. H_2SO_4 in Alkohol, HCl und Chloral. Beim Erhitzen mit Alkohol entsteht Trichloracetal. Alkohol und Kali bildet Trichlorvinyläthyläther $\text{CCl}_2\text{:CCl.OC}_2\text{H}_5$. Schwefelwasserstoff, Tetrachloräther (aus Aether bereitet) geleitet, giebt zwei flüchtige Verbindungen, die sich durch Alkohol trennen lassen. Zunächst krystallisiert $\text{C}_4\text{H}_8\text{S}_2\text{O}$ (Nadeln bei $120-123^\circ$ schmelzend), in den Laugen bleibt $\text{C}_4\text{H}_8\text{Cl}_2\text{SO}$ (Schuppen, bei 70° schmelzend) (MALAGUTI, A. 32, 29).

Pentachloräther. 1. $\text{CCl}_3\text{CCl}_2\text{OC}_2\text{H}_5$. Oel; spec. Gew. = 1,645 (JACOBSEN, B. 1871, 100). Entsteht auch durch Einleiten von Chlor in Trichlorvinyläthyläther (BUSCH, B. 1871, 100). Siedet nicht unzersetzt bei $190-210^\circ$.

Ein isomerer Pentachloräther $\text{CCl}_3\text{CHCl.OCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ entsteht bei der Einwirkung von PCl_5 auf die Verbindung von Chloral und salzsaurem Glykol $\text{CCl}_2\text{CH(OH)OCH}_2$. — Siedep.: 235° ; spec. Gew. = 1,577 bei 8° (HENRY, B. 7, 763).

Hexachloräther $\text{CHCl}_2\text{CHCl.OCHCl.CHCl}_2$ entsteht bei der Einwirkung von PCl_5 auf HCl gesättigten Dichloraldehyd. — Siedep.: 250° (PATERNO, PISATI, J. 1871, 308).

Heptachloräther $\text{C}_4\text{H}_2\text{Cl}_7\text{O}$. — *Bildung*. Aus salzsaurem Aldehyd und Chlor, im Sonnenlicht. — Camphorartig riechende Krystalle, sublimierbar (ROTH, B. 8, 1017).

Perchloräther $(\text{C}_2\text{Cl}_5)_2\text{O}$. Schuppen. Schmelzp.: 69° (REGNAULT, A. 34, 27); spec. Gew. = 1,941 bei $14,5^\circ$ (MALAGUTI, A. ch. [3] 16, 4). — Zerfällt beim Sieden: $\text{C}_4\text{Cl}_{10}\text{O} \rightarrow \text{C}_2\text{Cl}_5\text{O.Cl}$. Wird durch alkoholisches Schwefelkalium zerlegt: $\text{C}_4\text{Cl}_{10}\text{O} + 2\text{K}_2\text{S} \rightarrow \text{C}_4\text{Cl}_8\text{O} + 4\text{KCl} + \text{S}_2$ (M.).

$\text{C}_4\text{Cl}_8\text{O} = \text{CCl}_2\text{:CCl.O.CCl:OCl}$ (?) Chloroxethose ist ein bei 210° siedendes Oel. spec. Gew. = 1,652 bei 21° . Es verbindet sich im Sonnenlicht mit Chlor wieder zu Chloräther, aber bei Gegenwart von Wasser oxydirt es sich zu Trichloressigsäure: $\text{C}_4\text{Cl}_8\text{O} + 3\text{H}_2\text{O} = 2\text{C}_2\text{HCl}_3\text{O}_2 + 4\text{HCl}$ (M.).

$\text{C}_4\text{H}_2\text{Br}_7\text{O}$ entsteht aus Chloroxethose und Brom. Bei 96° schmelzende Krystalle. Eigenschaften des Perchloräthers: MALAGUTI, J. 1855, 600. — Trocknes Brom verbindet sich bei der Kälte mit Aether zu einem Oel, das unter 0° in chromrothen Blättern erstarrt. Diese sind $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O.Br}_3$; sie schmelzen bei 22° , zerfließen an der Luft und zerfallen beim Erhitzen mit Wasser auf $70-80^\circ$ in HBr , $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$, Bromal und ein bei 100° siedendes, in Wasser unlösliches Oel $\text{C}_4\text{H}_2\text{Br}_3\text{O}_2$ (Verbindung von Aldehyd und Aether) (SCHÜTZENBERGER, A. 167, 86).

Bromäther $\text{C}_4\text{H}_8\text{Br}_2\text{O} = \text{CH}_2\text{Br.CHBr.OC}_2\text{H}_5$. — *Bildung*. Aus Vinyläthyläther und Brom (WISLICENUS, A. 192, 111). — Sehr unbeständige Flüssigkeit, giebt mit Natriumalkohol Monobromacetal $\text{CH}_2\text{Br.CH(OC}_2\text{H}_5)_2$.

Dibromäther $\text{C}_4\text{H}_6\text{Br}_4\text{O} = (\text{CH}_2\text{Br.CHBr})_2\text{O}$ (?). — *Bildung*. Aus Äthylidenchlorid und (4 Atomen) Brom bei 100° (KESSEL, B. 10, 1671). — Syrup, raucht an der Luft, zersetzt sich allmählich durch Wasser oder beim Destilliren. Mit Wasser wird kein Aldehyd gebildet.

Tribromäther $\text{C}_4\text{H}_4\text{Br}_6\text{O} = (\text{CBr}_2\text{CHBr})_2\text{O}$ (?). — *Bildung*. Beim allmählichen Erhitzen von Äthylidenoxychlorid mit (16 Atomen) Brom auf $100-210^\circ$, neben $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$, Dibromäther (KESSEL, B. 10, 1667). Beim Destilliren des Produktes geht erst $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ (Siedep.: $130-190^\circ$), dann $\text{C}_4\text{H}_6\text{Br}_4$ (Siedep.: $190-240^\circ$) und zuletzt $\text{C}_4\text{H}_4\text{Br}_6\text{O}$ (Siedep.: $240-260^\circ$) über. — Dicke Flüssigkeit. Siedet bei 450–470 mm unzersetzt bei 5° . Unlöslich in Wasser. Zersetzt sich rasch beim Erhitzen mit Wasser: es entsteht als einzige flüchtige Säure HBr .

Tetribromäther $\text{C}_4\text{Br}_{10}\text{O}$. — *Bildung*. S. Octobromäther. — Wurde nicht rein erhalten. Zerfällt mit H_2O in Tribromessigsäure.

Trichlordibromäther $C_4H_5Cl_3Br_2O = CCl_2Br.CClBr.OC_2H_5$. — *Bildung*. Aus chlorvinyläthyläther und Brom (BUSCH, B. 11, 446). — Flüssig, erstarrt in der Kälte in großen Krystallen, die bei $+17^\circ$ schmelzen.

β -Jodäther $CH_2J.CH_2.OC_2H_5$ (*Glykoljodäthylin*), s. Glykol.

3. Propyläther $(C_3H_7)_2O$. Siedep.: $85-86^\circ$ (CHANCEL, A. 151, 304; vgl. LINNE A. 161, 37).

Isopropyläther $(C_3H_7)_2O$. — *Bildung*. Aus Isopropyljodür und Silberoxyd (F. MEYER, A. 126, 306). — Siedep.: $60-62^\circ$.

4. Butyläther $(C_4H_9)_2O$. 1. Normaler. Siedep.: $140,5^\circ$ bei 741,5 mm; spec. Gew. = 0,784 bei 0° (LIEBEN, ROSSI, A. 165, 110).

2. Isobutyläther. Siedep.: $100-104^\circ$.

3. Secundärer $\left(\begin{smallmatrix} CH_3 \\ C_2H_5 \end{smallmatrix} \right) > CH)_2O$ entsteht aus salzsaurem Aldehyd und Zinkäther. Siedep.: $120-121^\circ$; spec. Gew. = 0,756 bei 21° . Giebt mit conc. HJ auf 130° secundäres C_4H_9J (KESSEL, A. 175, 50).

5. Isoamyläther $(C_5H_{11})_2O$. Siedep.: 176° ; spec. Gew. = 0,7994 bei 0° (WÜRTZ 1856, 564).

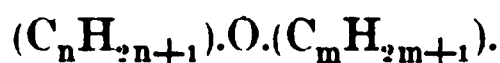
Pentyläther $(C_5H_{11})_2O$. — *Bildung*. Aus dem Jodür des Methylisopropylcarbinol und Ag_2O . — Siedep.: 163° . Zersetzt sich beim Erhitzen auf $180-200^\circ$ in Amyl- und Amylenhydrat (Methylisopropylcarbinol (WÜRTZ, A. 129, 366).

6. Hexyläther $(C_6H_{13})_2O$. — *Bildung*. Aus secundärem $C_6H_{13}J$ (aus Mann Ag_2O). — Siedep.: $203,5-208,5^\circ$ (ERLENMEYER, WANKLYN, J. 1863, 521).

7. Octyläther $(C_8H_{17})_2O$. Normaler. — *Bildung*. Aus (Heracleum-)Octyljodür und Ag_2O . — Siedep.: $280-282^\circ$; spec. Gew. = 0,8050 bei 17° (MÖSLINGER, A. 185, 56).

8. Cetyläther $(C_{16}H_{33})_2O$. Blätter. Schmelzp.: 55° ; Siedep.: 300° (FRIDAU, A. 185, 56).

B. Gemischte Aether.



1. Methyläthyläther $CH_3.O.C_2H_5$. — *Bildung*. Aus Jodmethyl und Natriumätholat oder C_2H_5J und CH_3ONa (WILLIAMSON, A. 81, 77); bei der Einwirkung von Ag_2O auf ein äquivalentes Gemenge von Jodmethyl und Jodäthyl (WÜRTZ, J. 185, 56). — Siedep.: 11° .

2. Methylpropyläther $CH_3.O.C_3H_7$. Siedep.: $49-52^\circ$ (CHANCEL).

3. Aethylpropyläther. 1. Normaler $C_2H_5.O.C_3H_7$. Siedep.: $68-70^\circ$ (CHANCEL, A. 63-64 bei 748 mm (BRÜHL, A. 200, 177).

2. Aethylisopropyläther $C_2H_5.O.C_3H_7$. Siedep.: 54° ; spec. Gew. = 0,744 (MARKOWNIKOW, A. 138, 374). Zerfällt beim Erhitzen mit einprocentiger Schwefelsäure auf 150° in Weingeist und Isopropylalkohol (ELTEKOW).

4. Aethylbutyläther $C_2H_5.O.C_4H_9$. 1. Normaler. Siedep.: $91,7^\circ$ bei 741,5 mm; spec. Gew. = 0,7694 bei 0° (LIEBEN, ROSSI, A. 158, 167).

2. Aethylisobutyläther $C_2H_5.O.C_4H_9$. Siedep.: $78-80^\circ$; spec. Gew. = 0,759 (WÜRTZ, A. 93, 117).

5. Methylisoamyläther $CH_3.O.C_5H_{11}$. Siedep.: 92° (WILLIAMSON, A. 81, 80).

6. Aethylisoamyläther $C_2H_5.O.C_5H_{11}$ (WILLIAMSON). Siedep.: 112° ; spec. Gew. = 0,784 bei 18° (REBOUL, TRUCHOT, Z. 1867, 439; GUTHRIE, A. 105, 37).

7. Aethylpentyläther aus Methylisopropylcarbinol $C_3H_7.O.C_2H_5$. Siedep.: 100° bei 742 mm; spec. Gew. = 0,759 bei 21° (REBOUL, TRUCHOT).

8. Propylamyläther $C_3H_7.O.C_5H_{11}$. Normaler. Siedep.: $125-130^\circ$ (CHANCEL).

9. Aethylhexyläther $C_2H_5.O.C_6H_{13}$. 1. Normaler. Siedep.: $134-137^\circ$ (JANECEK, A. 187, 139).

Aus secundärem $C_6H_{11}Cl$ (aus Petroleum) und alkoholischem Kali. — Siedep.: 33° ; spec. Gew. = 0,776 bei 13° (REBOUL, TRUCHOT, A. 144, 241; SCHORLEMMER, B. 606).

Isomerer $CH_3(C_2H_5).CH(C_2H_5).O.C_2H_5$ aus Dichloräther und Zinkäthyl. — Siedep.: bei 749,6 mm; spec. Gew. = 0,7865 bei 0° (LIEBEN).

Äthylheptyläther $C_7H_{15}.O.CH_3$ aus Methylhexylcarbinol (aus Ricinusöl). Siedep.: 161° ; spec. Gew. = 0,830 bei $16,5^\circ$ (WILLS, J. 1853, 509).

Äthylheptyläther $C_7H_{15}.O.C_2H_5$. 1. Normaler aus Heptyljodid. Siedep.: 165° 3 mm; spec. Gew. = 0,790 bei 16° (CROSS, A. 189, 5).

Aus Methylhexylcarbinol. Siedep.: 177° ; spec. Gew. = 0,791 bei 16° (W.).

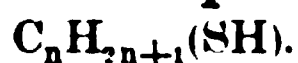
Octylheptyläther $C_7H_{15}.O.C_8H_{17}$ aus Methylhexylcarbinol. Siedep.: $220-221^\circ$; spec. Gew. = 0,608 bei 20° (W.).

Äthylloctyläther $C_8H_{17}.O.C_2H_5$. Siedep.: $182-184^\circ$; spec. Gew. = 0,794 bei 17° .

Äthylloctyläther $C_{16}H_{33}.O.C_2H_5$. Blätter. Schmelzp.: 20° (BECKER, A. 102, 220).

Octylloctyläther $C_{16}H_{33}.O.C_8H_{17}$. Blättchen. Schmelzp.: 30° (BECKER).

V. Mercaptane.



Mercaptane sind Thioalkohole, d. h. Alkohole, in denen der Sauerstoff durch Schwefel vertreten ist. Sie unterscheiden sich von den Alkoholen durch einen mehr charakteristischen Charakter, verbinden sich leicht mit Metalloxyden (z. B. mit HgO : *corpus mercuriale*). Doch gehen sie auch Verbindungen mit (organischen) Säuren ein. Die Mercaptane siedend niedriger als die entsprechenden Alkohole und haben einen durchdringenden, unangenehmen Geruch. Sie unterscheiden sich von den Alkoholen durch ihr Verhalten gegen concentrirte Schwefel- und Salpetersäure. Mit Ersterer entstehen keine Schwefelsäuren analoge Verbindungen, sondern die Mercaptane werden oxydirt: $C_2H_5SH + H_2SO_4 = (C_2H_5)_2S_2 + SO_2 + 2H_2O$ (ERLENMEYER, LISENKO, J. 1861, 100). Salpetersäure selbst überschüssige und rauchende, oxydirt nur den Schwefel, indem Sulfonsäuren entstehen: $C_2H_5SH + O_3 = C_2H_5SO_3H$. Die Chloride dieser Sulfonsäuren werden durch Zink und Salzsäure zu Mercaptanen reducirt (VOGT, A. 119, 152).



Man erhält die Mercaptane beim Behandeln der Alkohole mit P_2S_5 . Zu ihrer Darstellung lässt man ein Alkoholjodür auf KHS einwirken oder destillirt eine Lösung von Schwefelsäurem Salz mit einer Lösung von KSH. — Die Metallverbindungen erhält man direkt aus den Mercaptanen und Metalloxyden. Die Quecksilberverbindung lässt sich durch Umkrystallisiren aus Alkohol reinigen. Oder man fällt das Mercaptan aus der alkoholischen Lösung eines Metallsalzes (Bleiacetat u. s. w.). Doch geht hierbei ein Theil der Säure des Metallsalzes in den Niederschlag ein (z. B. mit

Äthylmercaptan CH_3SH . Siedep.: 20° (GREGORY, A. 15, 239).

Trichlormethylmercaptan CCl_3SH . — *Bildung*. Man leitet Chlor in mit wenig verdünntem Schwefelkohlenstoff, zerstört den gebildeten Chlorschwefel mit Wasser und destillirt. — Hellgelbe, unangenehm riechende Flüssigkeit. Siedep.: $146,5-148^\circ$ (cor.); spec. Gew. = 1,712 bei $12,8^\circ$ (gegen H_2O von 0°). Zerfällt, beim Erhitzen im Rohr auf 200° , in CO_2 und Chlorschwefel. Beim Erhitzen mit Silber auf 160° entsteht $CSCl_2$. Mit Wasser erhitzt zerfällt es in CO_2 , HCl und S ; ebenso, und zwar sehr leicht, durch Alkalien. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,2) wird es in Trichlormethylsulfonsäurechlorid übergeführt (RATHEKE, A. 167, 195). Bei der Einwirkung von Kaliumsulfid entsteht ein trisulfidisches Salz $C(SH)(SO_2K)_3$.

Äthylmercaptan C_2H_5SH . — *Bildung*. Beim Erhitzen von mit SO_2 gesättigtem Äthylalkohol im Rohre entstehen Mercaptan, Aethylschwefelsäure (ENDEMANN, A. 10) und daneben Aether $(C_2H_5)_2O$ und freie Schwefelsäure. Wird auf 200° erhitzt, so lässt sich noch Schwefel ab (PAGLIANI, B. 11, 155). — *Darstellung*. Kalilauge von 10° wird mit H_2S gesättigt und dann mit dem gleichen Volumen einer gleich starken

Lösung von äthylschwefelsaurem Kalk aus dem Wasserbade destillirt (LIEBIG, A. 11, enthält dann noch $(C_2H_5)_2S$ beigemengt (CLAESSON). Man bereitet C_2H_5SNa , verdunstet alkoholische Lösung zur Trockne, löst den Rückstand in H_2O , entfernt durch Benzol das überschüssige Wasser und versetzt mit verdünnter H_2SO_4 (CLAESSON). — Durchdringend lauchartig riechende Flüssigkeit. Siedep.: $36,2^\circ$; spec. Gew. = 0,835 bei 21° (LIEBIG). Sehr wenig löslich in Wasser. Krystallisirt beim Verdunsten am Glasstab (durch Bildung des Hydrates?). Brom nach der Gleichung: $C_2H_5SH + 3Br = C_2H_5Br + HBr + BrS$ (FRIEDEL, LADENBERG, A. 145, 189). Eine alkoholische Lösung von $FeCl_3$ wird durch Mercaptan gebläut (ROSE, A. 161, 148). — Salpetersäure vom spec. Gew. = 1,23 oxydirt zu thioäthylsulfon Aethyl (S. 128); stärkere Salpetersäure erzeugt Aethylsulfonsäure.

Verbindungen (CLAESSON, J. p. [2] 15, 183): $C_2H_5S + 18H_2O$ entsteht bei 0° Temperatur. In H_2O und C_2H_5SH unlösliche Krystalle. — C_2H_5SNa erhält man durch Einwirkung von Natrium in einem Gemisch von Mercaptan und reinem Aether oder aus C_2H_5I und C_2H_5ONa . — Undeutlich krystallisirte Masse, in Wasser und Alkohol löslich; verliert beim Kochen mit Wasser alles Mercaptan. Oxydirt sich an trockener Luft zu äthylsulfinsäure. — $Zn(C_2H_5S)_2$. — $Cd(C_2H_5S)_2$. — $Hg(C_2H_5S)_2$. Blättchen (aus Alkohol). Schmelztp.: 128° (OTTO, B. 13, 1290). Sehr wenig löslich in kaltem Alkohol. Löslich in 12—15 Thln. kochendem Alkohol (Liebig, A. 11, 17). Wird von Salpetersäure glatt in das Sulfonsäuresalz $(C_2H_5SO_3)_2$ übergeführt. Zerfällt beim Erhitzen mit Alkohol auf 190° glatt in Quecksilber und Disulfid (OTTO, B. 13, 1289). — $C_2H_5S.HgCl$. Darstellung: Durch Fällen einer alkoholischen Mercaptanlösung mit $HgCl_2$. — Blättchen (DEBIS, A. 72, 18); — Verbindung mit Jod $2Hg(C_2H_5S)_2.CHJ_3$. Nadeln. Schmelztp.: $85,5^\circ$ (OPPENHEIM, JACKSON, B. 8, 1832). — Ti. Gelber Niederschlag, leicht zersetzbar durch Säuren. — $C_2H_5S.TiCl_4$; — $2C_2H_5S.TiCl_3$ (MARÇAY, Bl. 20, 132). — $Sn(C_2H_5S)_4$. Dickes Oel, scheidet beim Kochen mit Wasser Zinn ab; zerfällt bei der trocknen Destillation in Zinn und Aethyldisulfid. — $Pb(C_2H_5S)_2$. Niederschlag. Zerfällt beim Erhitzen mit Alkohol auf 190° in PbS und Aethylsulfid (OTTO, B. 13, 1289). — $P(C_2H_5S)_3$ = Thiophosphorigsäureäther (S. 133). — $As(C_2H_5S)_3$. Darstellung: Aus $As(C_2H_5S)Na$. Widrig riechendes Oel. Zerfällt bei der Destillation in Arsen und $(C_2H_5)_2S$. — $SbCl_3.C_2H_5S$. Oel. — $Bi(C_2H_5S)_3$. Lange, gelbe Nadeln. Schmelztp.: 79° . Ziemlich leicht löslich in Alkohol, schwerer in Aether. — $Fe(C_2H_5S)_2$. Eisenoxydsalze werden durch Mercaptan und vollständig reducirt. — $Co(C_2H_5S)_2$. — $Ni(C_2H_5S)_2$. — $Pt(C_2H_5S)_2$. Hellgelber Niederschlag (ZEISE). — $Au.C_2H_5S$ (Z.).

Dichlormercaptan (?) $C_2H_4Cl_2S = CH_2Cl.CH_2.SCl$ (?) (GUTHRIE, A. 113, 189). Bildung. Aus Aethylen C_2H_4 und SCl_2 . — Senfölig riechendes Oel, unlöslich in H_2O , fast unlöslich in kaltem Alkohol, löslich in 50 Vol. siedendem Aether; spec. Gew. = 1,408 bei 13° . Zersetzt sich beim Erhitzen.

3. Propylmercaptan $C_3H_7.SH$. 1. Normales. Siedep.: $67-68^\circ$ (ROEMER, B. 13, 1289). — $Hg(C_3H_7S)_2$. Blättchen. Schmelztp.: 68° . — 2. Isopropylmercaptan. Siedep.: 50° . — Gibt mit Chromsäure C_3H_6S und bei der Oxydation mit Salpetersäure Isopropylsäure $C_3H_7.SO_3H$ (CLAUS, B. 5, 659; 8, 532).

4. Butylmercaptane $C_4H_9.SH$. 1. Normales. Siedep.: $97-98^\circ$; spec. Gew. = 0,829 bei 0° (SAYTZEW, GRABOWSKY, A. 171, 251; 175, 351). — 2. Isobutylmercaptan. Siedep.: 88° ; spec. Gew. = 0,848 bei $11,5^\circ$ (HUMANN, A. 95, 256). — 3. Secundärmercaptan $(C_4H_9)CH(CH_3)SH$. Siedep.: $84-85^\circ$; spec. Gew. = 0,8299 bei 0° . — $(C_4H_9S)_2Hg$ bildet bei 189° schmelzende Schuppen (REYMAN, B. 7, 1287).

5. Isoamylmercaptan $C_5H_{11}.SH$. Siedep.: $120,1^\circ$ (cor.); spec. Gew. = 0,8548 (KOPP, A. 95, 346; vgl. KRUTZSCH, A. 52, 317; BALARD, A. 52, 313).

6. Hexylmercaptane $C_6H_{13}.SH$. 1. Mit Normalhexyl (?). Aus gechlortem Hexan und KHS. — Siedep.: $145-148^\circ$ (PELOUZE, CAHOURS, A. 124, 291). — 2. secundärem Hexyl $(C_6H_{13})CH(CH_3)SH$. Aus Mannit. — Siedep.: 142° (cor.); spec. Gew. = 0,8856 bei 0° . — $(C_6H_{13}S)_2Hg$ ist flüssig und hat ein spec. Gew. = 1,6502 bei 0° (MEYER, WANKLYN, A. 135, 150).

7. Cetylmercaptan $C_{16}H_{33}.SH$. Krystallisirt, schmilzt bei $50,5^\circ$ (FRIDAU, A. 135, 150).

8. Myricylmercaptan $C_{30}H_{61}.SH$. Amorphes, gelbliches Pulver. Schmelztp.: 143° (PIEVERLING, A. 183, 349).

VI. Sulfide.



stehen durch Vertretung des Sauerstoffes in einfachen oder gemischten Aethern wesen. Man stellt sie dar durch Destillation der Alkoholjodüre oder ätherischen Salze mit Schwefelkaliumlösung. Hierbei entstehen aber auch Mercaptane, um so mehr, je größer die zugesetzte Wassermenge ist, weil ein Theil des durch Wasser in Alkali und Sulfhydrat zerlegt wird. Aus dem gleichen werden bei der Darstellung von Mercaptanen gleichzeitig Sulfide erhalten, namentlich Anwendung schwächerer Basen (Na_2S statt K_2S). Leitet man während der H_2S ein, so wird weniger Sulfid gebildet. Durch Destillation mit Lösungen Alkali und ätherschwefelsaurem Salz wird dem Sulfid alles Mercaptan entzogen. $C_2H_5SK + H_2O = C_2H_5SO_4K + H_2S$ und $C_2H_5SK + C_2H_5SO_4K = (C_2H_5)_2S + K_2SO_4$ (J. p. [2] 15, 218).

Sulfide sind flüchtig, indifferent. Sie verbinden sich mit einigen Metallen wie $HgCl_2$. Durch Salpetersäure werden sie in indifferente Sulfoxyde und Sulfone) übergeführt, indem ein oder zwei Atome Sauerstoff sich ablagern. Reduktionsmittel (Zn und HCl) gehen die Sulfoxyde (aber nicht die Sulfone) Sulfide über. Die Sulfone entstehen auch durch Behandeln von Sulfinsäure-Alkyljodüren, $C_2H_5SO_2Na + C_2H_5J = C_2H_5SO_2C_2H_5$ (OTTO, B. 13, 1274). Sulfinsäuren lagern sich direkt an die Sulfide an und bilden Jodüre starker Basen. Diese liefern mit Silberoxyd die freien Basen. Letztere, sowie deren Salze sind flüchtig (OEFELE). — Chlor wirkt auf die Sulfide substituierend ein. Ein Atom Chlor verbindet sich direkt mit den Sulfiden.

Unter Einwirkung von Alkoholjodüren auf Kaliumpolysulfid entstehen Polysulfide. Diese werden ebenfalls gebildet bei der Einwirkung von Jod auf Natriummercaptide (LINDEMANN, A. 123, 273) $2C_2H_5SNa + J_2 = 2NaJ + (C_2H_5)_2S_2$. Durch Reduktionsmittel gehen sie in Monosulfide über. Salpetersäure erzeugt aus denselben zu Aether einer Thiosulfonsäure und dann eine Sulfonsäure: $(C_2H_5)_2S_2 + O_3 = (C_2H_5)_2SO_2 + SO_2$ ($= C_2H_5SO_2SC_2H_5$) und $(C_2H_5)_2S_2 + H_2O + O_3 = 2C_2H_5SO_3H$ (LUKAZ, Z. 1868, 641).

Methylsulfid $(CH_3)_2S$. Siedep.: $37,1-37,5^\circ$ bei 754,7 mm (BECKMANN, J. p. [2] 17, Gew. = 0,845 bei 21° (REGNAULT, A. 34, 26). Verbindet sich mit Brom zu dem Bromid $(CH_3)_2S.Br_2$ (CAHOURS, A. 135, 355). — $(CH_3)_2S.HgCl_2$. — $(CH_3)_2S.Cl_2$ (LOIR, A. 87, 371). — $(CH_3)_2S.HgJ_2$. Gelbe Krystalle, die bei 87° schmelzen (LOIR, A. 87, 234).

Es bildet die öligen Substitutionsprodukte $(CH_2Cl)_2S$, $(CHCl)_2S$ und $(CCl)_2S$, von denen nur das letzte unzersetzt bei $156-160^\circ$ siedet (RICHE, A. ch. [3] 43, 283).

Concentrirte Salpetersäure oxydirt das Methylsulfid zu salpetersaurem Schwefel-**oxyd** $(CH_3)_2SO.HNO_3$ (zerfließliche Nadeln), aus denen durch Baryumcarbonat das Oxyd als ein in Wasser leicht lösliches Oel erhalten wird, das beim Abkühlen das Oxyd verbindet sich direkt mit Salpetersäure und wird durch Zn und Schwefelmethyl reducirt.

Methylsulfon $(CH_3)_2SO_2$, durch Erhitzen von Schwefelmethyl mit rauchender Salpetersäure im zugeschmolzenen Rohre, krystallisirt in Prismen, schmilzt bei 109° und zerfällt ohne Zersetzung (SAYTZEW, A. 144, 148).

Trimethylsulfid $(C_2H_5)_3S$. Schwefelmethyl verbindet sich, schon in der Kälte, mit Jod zu Trimethylsulfinjodür $S(CH_3)_3J$, das in Prismen krystallisirt. Durch Reduktion wird daraus die stark alkalische, ölige Base erhalten. Auch beim Erhitzen Schwefelmethyl mit Aethylenbromid, Methylenjodid, HJ oder HBr entstehen Trimethylsulfide: $3(CH_3)_2S + C_2H_4.Br_2 = 2S(CH_3)_3 + C_2H_4S$ (CAHOURS, A. 125, 355; B. [5] 10, 13). Ebenso beim Erhitzen von (2 Mol.) CH_3J mit (1 Mol.) Schwefel (KLINGER, B. 10, 1880). — Das salzsaure und schwefelsaure Salz sind zerfließlich. — $(CH_3)_3S.Cl.AuCl_4$, dicke Säulen, sehr leicht löslich in Wasser. — $PrCl_4$, Combinationen von Würfel und Oktaeder (KLINGER). — Trimethylsulfid-**oxyd** $(CH_3)_3S.O_2$. Bildung: Aus dem Oxyd und H_2S (BROWN, BLAICKIE, J. p. 10, 13).

Verhält sich wie die Alkalisulfhydrate. Löst Trimethylsulfinoxyd und bildet das **Trimethylsulfinoxyd** $(CH_3)_3S.O$, das sich beim Eindampfen seiner wässrigen Lösung in Methylsulfid umsetzt $= 3(CH_3)_2S$. — Trimethylsulfin-sulfid löst Schwefelantimon und Schwefel, unter Bildung von $[S(CH_3)_3]_2S_6$. Es oxydirt sich rasch an der Luft. — Hyposulfid $(CH_3)_3S.O_2 + H_2O$. Bildung: Bei der Oxydation einer wässrigen Lösung von Trimethylsulfid an der Luft (BROWN, BLAICKIE). — Rechtwinklige Prismen. Sehr hygroskopisch.

Unlöslich in Alkohol; liefert bei 135° Dimethylsulfid $(\text{CH}_3)_2\text{S}$. — Trimethylsulfid $(\text{CH}_3)_3\text{S}$ und -jodat explodiren bei 140° (BROWN, BLAICKIE). — Das Oxalat $[\text{S}(\text{CH}_3)_3]_2\text{C}_2\text{O}_4$ bildet hygroskopische Blätter. Es zerfällt bei 140° in Dimethyldisulfid und Oxalsäuremethyl $[\text{S}(\text{CH}_3)_3]_2\text{C}_2\text{O}_4 = (\text{CH}_3)_2\text{S}_2 + (\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{O}_4$.

Methyldisulfid $(\text{CH}_3)_2\text{S}_2$. Siedep.: $116-118^{\circ}$ (CAHOURS, A. 61, 92); bei 743,8 mm (PIERRE, A. 80, 128); spec. Gew. = 1,06358 bei 0° ; = 1,046 bei 18° . bindet sich mit Chlor zu $(\text{CH}_3)_2\text{S}_2\text{Cl}_2$, das gelbe, rhombische Krystallblätter bildet. I überschüssiges Chlor entsteht Perchlormethylsulfid $(\text{CCl}_3)_2\text{S}$ (RICHE, A. 92, 356). dünnte Salpetersäure führt das Methyldisulfid in methylthiosulfonsaures Methyl $(\text{CH}_3)_2\text{S}_2\text{O}$ über (LUKASCHEWICZ).

Perchlormethyltrisulfid $(\text{CCl}_3)_3\text{S}_3$ entsteht neben Perchlormethylmercaptan CCl_3SH beim Einleiten von trockenem Chlor in mit Jod versetzten Schwefelkohlenstoff. — 1 Prismen, schmilzt bei $57,4^{\circ}$, zersetzt sich beim Destilliren (RATHKE, A. 167, 209).

2. Aethylsulfid $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}$. — *Bildung.* Aus Zinkäthyl und Thionylchlorid (GAUHE, A. 143, 266); bei der Destillation von Quecksilbermercaptid: $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S} + \text{HgS}$. — Unangenehm riechende, in Wasser unlösliche Flüssigkeit, Siedep.: 91° ; spec. Gew. = 0,8367 bei 0° (PIERRE, J. 1851, 51); Siedep.: $91,9^{\circ}$ bei 754,7 mm (MANN, J. pr. [2] 17, 451). Indifferent, entwickelt mit Natrium keinen Wasserstoff, bindet sich direkt mit einigen Chloriden u. s. w. — Aus einer alkoholischen Sublimat wird durch Aethylsulfid die Verbindung $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S} \cdot \text{HgCl}_2$ krystallinisch gefällt. Sie krystallisiert aus Aether, in monoklinen Prismen und schmilzt bei 90° . — $2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S} \cdot \text{PtCl}_4$, gelbe Nadel bei 108° schmelzen (LOIR, A. ch. [3] 39, 441). — $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S} \cdot \text{HgJ}_2$, gelbe bei 110° schmelzende Krystalle (LOIR, A. 107, 234). — $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S} \cdot \text{TiCl}_4$; $2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S} \cdot \text{TiCl}_4$ (DEMARÇAY, B. 20, 189). Chlor wirkt auf Aethylsulfid ein unter Bildung von: $(\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl})_2\text{S}$ hellgelbe Flüssigkeit, Siedep.: $167-172^{\circ}$; spec. Gew. = 1,547 bei 12° ; — $(\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl})_3\text{S}$, flüssig; Siedep.: $189-192^{\circ}$; spec. Gew. = 1,219 bei $13,5^{\circ}$; — $(\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl})_4\text{S}$, flüssig, Siedep.: $217-222^{\circ}$. Durch weiteres Chloriren im direkten Sonnenlicht entstehen C_2Cl_6 und wahrscheintlich $(\text{C}_2\text{Cl}_5)_2\text{S}$ (RICHE, A. 92, 358). — Das Hexachloräthylsulfid $(\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl})_6\text{S}$ entsteht aus der Einwirkung von Chlor auf Tetrachloräthylsulfid $(\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl})_4\text{S}_2$, welches aus C_2H_4 und Cl_2S_2 erhält (GUTHRIE, A. 116, 241).

Brom verbindet sich mit Schwefeläthyl zu $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SBr}_2$, das gelbroth, krystallinisch und sich leicht zersetzt. Durch KJ erhält man daraus das Jodid $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SJ}_2$ als schmelzbare Flüssigkeit. Zinkäthyl führt das Jodid wieder in Aethylsulfid über (RATHKE, A. 152).

Salpetersäure vom spec. Gew. = 1,2 oxydirt das Aethylsulfid zu dem Oxyde $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SO}$. Dies ist eine dicke, in Wasser leicht lösliche Flüssigkeit, die in der Kälte erstarrt und nicht ohne Zersetzung destillirt werden kann. Durch Zn und H_2SO_4 wird das Oxyd in Aethylsulfid reducirt (SAYTZEW, A. 144, 153). — $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SO} \cdot \text{HNO}_3$, Syrup (BECK, J. pr. [2] 17, 473).

Durch rauchende Salpetersäure geht Aethylsulfid in **Aethylsulfon** $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SO}_2$ über. Dasselbe entsteht auch aus Bleiäthyl und SO_2 (FRANKLAND, LAWRENCE, B. 12, 189). Es bildet rhombische Tafeln, schmilzt bei 70° und siedet unzersetzt bei 248° . Es ist in 6,4 Thl. Wasser bei 16° löslich. Von PCl_5 oder Zinkäthyl wird es nicht angegriffen (OEFLE, A. 132, 88).

Triäthylsulfidjodür $\text{S}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{J}$ entsteht leicht beim Kochen von $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}$ mit Jodäthyl und etwas Wasser (OEFLE, A. 132, 82). Es bildet sich auch bei der Einwirkung von HJ auf Schwefeläthyl $2[\text{C}_2\text{H}_5]_2\text{S} + \text{HJ} = \text{S}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{J} + \text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$, oder von Hg-Mercaptan $3\text{C}_2\text{H}_5\text{SH} + \text{HJ} = \text{S}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{J} + 2\text{H}_2\text{S}$, und von Jodäthyl auf Mercaptan $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH} + 2\text{C}_2\text{H}_5\text{J} = \text{S}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{J} + \text{HJ}$ (CAHOURS, A. 135, 352; 136, 151).

Das Jodür krystallisirt in rhombischen Blättern. Es löst sich leicht in Wasser und zerfällt beim Destilliren in $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}$ und $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$. Zinkäthyl ist ohne Wirkung auf das Jodür. — Durch Silberoxyd erhält man daraus das freie Triäthylsulfinoxydhydrat $\text{S}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{OH}$ in sehr zerfließlichen Krystallen. Dies ist eine starke Base, bläut Lackmuschel, zieht begierig Kohlensäure an, treibt Ammoniak aus und fällt Metalloxyde. Die Krystalle krystallisiren schwer und sind zerfließlich.

Salze: DEHN, A. Spl. 4, 90. Das salzsaure Salz giebt mit PtCl_4 die Verbindung $2[\text{S}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{HCl}] \cdot \text{PtCl}_4$ in dunkelrothgelben, monoklinen Prismen, die sich bei $20,7^{\circ}$ in 3 Thl. Wasser lösen. — $\text{S}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl} \cdot 4\text{HgCl}_2$. Löslich in 65,8 Thl. Wasser von 20° , in 8 Thl. bei 100° . — $\text{S}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{J} \cdot \text{HgJ}_2$. — $\text{S}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{J} \cdot \text{TiJ}_3$ (JÖRGENSEN, J. pr. [2] 6, 82). — $\text{S}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NO}_3$, krystallinisch. — Das Cyanid $\text{S}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{CN}$ erhält man aus dem Jodür und AgCy . Es krystallisirt in Prismen und zerfällt beim Kochen mit Natron in $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}$, NH_3 und Propionsäure (GAUHE, Z. 1868, 187).

Aethyldisulfid $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}_2$. — *Bildung.* Aus Mercaptan und conc. H_2SO_4 : $2\text{C}_2\text{H}_5\text{SH} + \text{H}_2\text{SO}_4 = (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}_2 + \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ (ERLENMEYER, LISENKO, J. 1861, 590).

d (C_2H_5S) und HJ (Siedep.: 127°) bei 160° (BÖTTINGER, *B.* 11, 2206). — Man erhält durch Destillation von äthylschwefelsaurem Kali, Kaliumdisulfid und Wasser (*B.* 11, 1; MORIN, *A.* 32, 267; LÖWIG, KOPP, *A.* 35, 345; CAHOUS, *A.* 61, 98) durch Versetzen einer wässrigen Natriummercaptidlösung mit etwas weniger als der berechneten Menge Jod (KEKULÉ, LINNEMANN, *A.* 123, 279). — Knoblauchartig riechend. Siedep.: 151° (CAHOUS); in Wasser sehr wenig löslich. Giebt mit verd. HNO_3 ein sulfonsaures Aethyl $C_2H_5SO_3 \cdot SC_2H_5$. Mit Jodäthyl liefert Aethyldisulfid Triäthyl-

chloräthylsulfid ($CH_3Cl \cdot CH_2$) $_2S$, entsteht aus Aethylen C_2H_4 und Chlorschwefel bei 100° (GUTHRIE, *A.* 119, 91; 121, 108). — Blassgelbes Öl vom spec. Gew. bei 19° , dem durch alkoholisches Kali alles Chlor entzogen wird, indem $(CH_3[OH])_2S$ entsteht, eine in Wasser unlösliche Flüssigkeit. Durch Chlor geht das Dichlorid in Hexachloräthylsulfid $(C_2H_4Cl_2)_2S$ über.

monochloräthylsulfid $(C_2H_5Cl)_2S$, erhält man beim Durchleiten von Aethylen durch Chlorschwefel (SCl). — Blassgelbes Öl, spec. Gew. = 1,599 bei 11° ; nicht flüchtig, in Wasser unlöslich, giebt mit Chlor: $(C_2H_5Cl)_2S$ (GUTHRIE, *A.*

polytetrasulfid $(C_2H_5)_4S_4$ bildet sich bei der Einwirkung von S_2Cl_2 auf Mercaptan in CS_2 gelöst. $2C_2H_5SH + S_2Cl_2 = (C_2H_5)_4S_4 + 2HCl$. Es ist ein widrig riechendes Öl, das bei der Destillation im Dampfstrom in Trisulfid und Schwefel zerfällt. Beim Erhitzen mit Schwefel auf 150° geht es in Pentasulfid $(C_2H_5)_5S_5$ über, eine feste Masse bildet (CLAESSON, *J. pr.* [2] 15, 214).

äthylsulfid $CH_3S \cdot C_2H_5$. Siedep.: $65-66^\circ$ (KRÜGER, *J. pr.* [2] 14, 206); $d = 0,837$ bei 20° (CLAESSON). Giebt bei der Oxydation öliges $(CH_3)(C_2H_5)SO_2$. Mit $3C_2H_5 \cdot HgJ_2$, gelbes Krystallpulver (LINNEMANN, *A.* 120, 64).

äthylsulfon $(CH_3C_2H_5)SO_2$. — *Bildung.* Beim Oxydiren des Sulfids CS_2 mit rauchender Salpetersäure oder mit $KMnO_4$ (BECKMANN, *J. pr.* [2] 17, 18). Feine Nadeln. Schmelzp.: 36° . Siedet unzersetzt. Leicht löslich in Wasser und schwer in kaltem Aether, äußerst leicht in C_6H_6 und $CHCl_3$.

äthylsulfidjodür $(C_2H_5)_2CH_2SJ$ bildet sich durch Erwärmen auf 100° aus CS_2 , CH_3J und $\frac{1}{4}$ Vol. H_2O (KRÜGER). — Es ist ein Syrup. Auch die anderen Alkylsulfidjodüre krystallisieren schwer, leichter die Doppelsalze. — Das Chloroplatinat krystallisiert, es schmilzt unter Zersetzung bei 214° . — $(C_2H_5)_2CH_2 \cdot SCl \cdot AuCl_3$, lange, gelbe Nadeln, die bei 192° schmelzen. — $(C_2H_5)_2CH_2 \cdot SCl \cdot 6HgCl_2$, hexagonale Krystalle, Schmelzp.: 100° . — $(C_2H_5)_2CH_2 \cdot SCN \cdot HgJ_2$.

isomere Aethylmethyläthylsulfidjodür $(C_2H_5)(CH_3)S \cdot C_2H_5J$ entsteht aus Aethylsulfid und C_2H_5J (KRÜGER). — Es krystallisiert in äußerst zerfließlichen Nadeln. — Das Chloroplatinat schmilzt bei 186° ; es krystallisiert monoklin und geht durch Erhitzen seiner wässrigen Lösung in die isomere Verbindung des Methyläthylsulfids über. Das Golddoppelsalz schmilzt bei 178° . — $(C_2H_5)(CH_3)S(C_2H_5)CN \cdot HgJ_2$.

Man erhält man CH_3J und $(C_2H_5)_2S$ auf 120° , statt auf 100° , so erhält man kein Methyläthylsulfidjodür, sondern Trimethyl- und Triäthylsulfidjodür: $2(C_2H_5)_2S + 3CH_3J = (CH_3)_3SJ + (C_2H_5)_3SJ + C_2H_5J$. Jodäthyl wirkt selbst bei 150° auf $(CH_3)_3SJ$ nicht ein. Methyl- und $(C_2H_5)_3SJ$ setzen sich leicht um: $(C_2H_5)_3SJ + 3CH_3J = (CH_3)_3SJ + 3C_2H_5J$ (KRÜGER).

Isopropylsulfide $(C_3H_7)_2S$. 1. Mit Normalpropyl. Siedep.: $130-135^\circ$; spec. Gew. bei 17° (CAHOUS, *J.* 1873, 517). — $S(C_3H_7)_2J$ (CAHOUS, *A. ch.* [5] 10, 47). 2. Mit secundärem Propyl. Siedep.: $120,5^\circ$ bei 763,1 mm (BECKMANN, *J. pr.* [2] 17, 18). Wird von Salpetersäure zu Isopropylsulfonsäure, Oxalsäure und Schwefelsäure oxydiert (*B.* 8, 533). Mit Chamäleonlösung erhält man Isopropylsulfon $(C_3H_7)_2SO_2$, ein Öl, welches in Nadeln krystallisiert und bei 36° schmilzt und in Wasser äußerst leicht löslich ist (BECKMANN).

Isobutylsulfide $(C_4H_9)_2S$. 1. Mit Normalbutyl. Siedep.: 182° ; spec. Gew. = 0,8523 bei 17° (RTZEW, *A.* 171, 253). Salpetersäure vom spec. Gew. = 1,3 führt es in das Isobutylsulfon $(C_4H_9)_2SO_2$ über, welches in Nadeln krystallisiert und bei 32° schmilzt. Rauchende Salpetersäure erzeugt das Sulfon $(C_4H_9)_2SO_2$, Krystallplatten, Schmelzp.: $43,5^\circ$ (GRABOWSKY, *B.* 7, 1288). — 2. Isobutylsulfid. Siedep.: $172-173^\circ$ (bei 747 mm); (GRABOWSKY, *A.* 171, 254); Siedep.: $170,5^\circ$ bei 752 mm; spec. Gew. = 0,8363 bei 10° (BECKMANN, *J. pr.* [2] 17, 18). — 3. Mit secundärem Butyl $(C_4H_9)_2S$. Siedep.: 165° ; spec. Gew. = 0,8317 bei 10° . Verbindet sich mit CH_3J zu $(C_4H_9)_2CH_2SJ$ (REYMAN, *B.* 7, 1288).

Isobutylsulfoxyd $(C_4H_9)_2SO$ entsteht durch Oxydation des Isobutylsulfid in concentrirter HNO_3 . Schmelzp.: $68,5^\circ$. In warmem Wasser schwerer löslich als in H_2O — $(C_4H_9)_2SO \cdot HNO_3$. Syrup. — Chamäleonlösung oxydirt das Sulfoxyd zu

Isobutylsulfon $(C_4H_9)_2SO_2$. Dieses ist flüssig, erstarrt im Kältegemisch und dann bei $+17^\circ$. Spec. Gew. = 1,0056 bei 18° . Siedet unzersetzt bei 265° . Sehr dick (BECKMANN).

5. Isoamylsulfid $(C_5H_{11})_2S$. Siedep.: 216° (BALARD, A. 52, 312). — Giebt mit rauchender Salpetersäure:

Sulfoxyd $(C_5H_{11})_2SO$. Nadeln. Schmelzp.: $37-38^\circ$; in H_2O unlöslich (SAYTZEW, A. 139, 354).

Isoamylsulfon $(C_5H_{11})_2SO_2$. — *Bildung*. Beim Oxydiren des Isoamylsulfid $(C_5H_{11})_2S$ mit Chamäleonlösung. Rauchende Salpetersäure oxydirt das Sulfoxyd. Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr auf 100° direkt zu Isoamylsulfonsäure, ohne dass $(C_5H_{11})_2SO_2$ zu bilden (BECKMANN, J. pr. [2] 17, 441). — Lange Nadeln. Schmelzp.: $37-38^\circ$. Siedet unzersetzt bei 295° . Wenig löslich in Wasser und Alkalien, sehr leicht in $CHCl_3$ u. s. w. Sehr beständig. PCl_5 , sowie Reduktionsmittel (HJ, Zn und H_2SO_4) sind ohne Wirkung.

Isoamyldisulfid $(C_5H_{11})_2S_2$. Siedep.: $240-260^\circ$; spec. Gew. = 0,918 bei 19° (J. 1847/48, 699).

Aethylisoamylsulfid $(C_5H_{11} \cdot C_2H_5)_2S$. Siedep.: $158-159^\circ$; spec. Gew. = 0,8419 bei 0° . Giebt mit rauchender HNO_3 das Sulfoxyd $(C_5H_{11} \cdot C_2H_5)_2SO$, ein dickes, unzersetzt siedendes Oel; erstarrt im Kältegemisch. — Mit CH_3J auf 100° erhitzt, das Aethylisoamylsulfid nur Trimethylsulfinjodür. $(C_2H_5 \cdot C_5H_{11})_2S + 3CH_3J = S(CH_3)_3 + C_2H_5J + C_5H_{11}J$ (SAYTZEW, A. 139, 361; 144, 145).

Aethylisoamylsulfon $(C_5H_{11} \cdot C_2H_5)_2SO_2$. — *Bildung*. Aus dem Sulfoxyd $(C_5H_{11} \cdot C_2H_5)_2SO$ und $KMnO_4$ (BECKMANN). — Dicke Flüssigkeit. Erstarrt im Kältegemisch, schmilzt dann bei $+13,5^\circ$; spec. Gew. = 1,0315 bei 18° . Siedep.: 270° . — $(C_5H_{11} \cdot C_2H_5)_2SO_2$ s. Amylen.

6. Hexylsulfid $(C_6H_{13})_2S$. Aus $C_6H_{13}Cl$ (aus Petroleum) und K_2S . — Flüssig, Siedep.: 230° (PELOUZE, CAHOURS, A. 124, 291).

7. Octylsulfid $(C_8H_{17})_2S$. — Aus Heracleum-Alkohol. — Siedet nicht unzersetzt bei 310° . Spec. Gew. = 0,8419 bei 17° (MÖSLINGER, A. 185, 59).

8. Cetyl sulfid $(C_{16}H_{33})_2S$. Blättchen, Schmelzp.: $57,5^\circ$ (FRIDAU, A. 83, 16).

VII. Selenide und Telluride.

Die Selenverbindungen entsprechen den Mercaptanen und Sulfiden. Vom Tellur nur den Letzteren analoge Derivate bekannt. Beide Reihen von Körpern sind chemisch und Verhalten den Schwefelverbindungen analog. Während aber die Sulfide indifferent sind, zeigen die Oxyde der Selenide und Telluride einen ausgesprochen basischen Charakter. Die Selen- und Tellurderivate nähern sich dadurch metallorganischen Verbindungen.

1. Methylselenid $(CH_3)_2Se$ (JACKSON, A. 179, 1). — *Darstellung*. Man destillirt eine Lösung von Na_2Se (durch Eintragen von P_2Se_3 in Natronlauge bereitet) mit KCH_3SO_4 . Höchst unangenehm riechende Flüssigkeit. Siedep.: $58,2^\circ$. Schwerer als Wasser, darin unlöslich. Giebt mit $PtCl_4$ einen Niederschlag von $2(CH_3)_2Se \cdot PtCl_4$, der aus $CHCl_3$ in gelben Blättchen krystallisirt. — Bildet mit conc. HNO_3 : $(CH_3)_2SeO \cdot HNO_3$ — F bei $90,5^\circ$ schmelzend. — Die wässrige Lösung des Nitrats erzeugt mit HCl einen Niederschlag von $(CH_3)_2SeCl_2$, blättrige Krystalle (aus Alkohol), Schmelzp.: $59,5^\circ$. — $(CH_3)_2Se$ gelbe Blätter, Schmelzp.: 82° ; — $(CH_3)_2SeJ_2$.

Trimethylseleninjodid $(CH_3)_3SeJ$ entsteht aus Benzyldiselenid und CH_3J bei Wärme (JACKSON). — $[(CH_3)_2SeCl_2]_2 \cdot PtCl_4$. Rothe Oktaeder.

Methyldiselenid $(CH_3)_2Se_2$. — *Bildung*. Aus K_2Se_2 und KCH_3SO_4 . Röthlich, unangenehm riechende Flüssigkeit. Schwerer als Wasser und darin unlöslich. Löst sich in verd. HNO_3 ; die Lösung mit HCl verdunstet, giebt Krystalle von $(CH_3)_2SeO[OH]$ (WÖHLER, DEAN, A. 97, 5; RATHKE, A. 152, 211).

Isomeroptan C_4H_9SeH (WÖHLER, SIEMENS, A. 61, 360). — *Bildung.* Aus $KHSe$ $Ca(C_4H_9SO_4)_2$. — Flüssig, nicht in reinem Zustande erhalten. Siedet weit unter 100° . Schwerer als Wasser und darin unlöslich. Von widrigem Geruch. Verbindet sich lebhaft I_2O .

Aethylselenid $(C_2H_5)_2Se$. — *Darstellung.* Wie $(CH_3)_2Se$ (RATHKE, A. 152, 210). Das Aethylselenid wird mit Aetzkalllösung, $C_2H_5KSO_4$ und etwas Phosphor destillirt (PIEVERLING, A. 331). — Siedep.: 108° ; riecht nicht unangenehm. In Wasser unlöslich. Die Lösung des Selenäthyls in verd. HNO_3 giebt mit HCl einen Niederschlag von flüssigem $SeCl_4$. Das Chlorid bildet mit NH_3 ein krystallisirtes Oxychlorid $[(C_2H_5)_2Se]_2OCl_2$. Das Aethylselenid verbindet sich mit C_2H_5J zu krystallisirtem $(C_2H_5)_3SeJ$. Die daraus mit KOH bereitete Base reagirt stark alkalisch und bildet krystallisirbare Salze. — Ein neues Blättern krystallisirendes Doppelsalz $2(C_2H_5)_2SeCl \cdot ZnCl_2$ entsteht aus $Se(C_2H_5)_2Cl_2$, $SeCl_4$ und $Zn(C_2H_5)_2$. — $[(C_2H_5)_2SeCl]_2PtCl_4$. Monokline Krystalle (SCHIMPER, J. 315).

Aethyldiselenid $(C_2H_5)_2Se_2$. — *Bildung.* Aus $KC_2H_5SO_4$ und K_2Se_2 . — Höchst riechende röthlichgelbe Flüssigkeit. Siedep.: 186° . Die Lösung desselben in verdünnter HNO_3 giebt mit HCl monokline Krystalle $Se_2O_3(OH)_2Cl_2 = 2C_2H_5SeO(OH)Cl$; (RATHKE, A. 152, 219, giebt die unwahrscheinliche Formel $C_2H_5SeO_2H \cdot HCl$). Die Krystalle lösen sich leicht in Wasser und werden SO_2 zu Aethyldiselenid reducirt. (Vergl. JOY, A. 86, 35).

Aethyltellurid $(CH_3)_2Te$. — *Darstellung.* Aus K_2Te und $(C_2H_5SO_4)_2Ba$ (WÖHLER, A. 93, 233).

gelbes, höchst unangenehm riechendes Oel. Siedep.: 82° . Wird durch Salpeteroxydirt zu $(CH_3)_2TeO \cdot HNO_3$. Aus der salpetersauren Lösung fällt Salzsäure, kry-
stallin, bei $97,5^\circ$ schmelzendes $(CH_3)_2TeCl_2$. — Salze: HEEREN, J. 1861, 566. — $TeO \cdot (CH_3)_2TeBr_2$. — $2(CH_3)_2Te \cdot H_2SO_4$. — $2(CH_3)_2Te \cdot H_2CO_3$. — $(CH_3)_2TeBr_2$, sechseckige
a. Schmelzp.: 89° .

Aethyltellurid $(C_2H_5)_2Te$. — *Bildung.* Aus K_2Te und $KC_2H_5SO_4$ (WÖHLER, A. 99; vergl. WÖHLER, A. 35, 111; MALLET, A. 79, 223). — Rothgelbe, widerlich riechende Flüssigkeit. Siedep.: 98° (HEEREN, J. 1861, 565). In Wasser kaum löslich; verbrennt an der Luft. Salpetersäure bildet $(C_2H_5)_2TeO \cdot HNO_3$, das in monoklinen Nadeln anzieht. Conc. HCl fällt aus der Lösung des Nitrates das ölige Chlorid $(C_2H_5)_2TeCl_2$. Ammoniak erzeugt aus dem Chlorid das in sechseckigen Prismen kry-
stallisirte Oxychlorid $[(C_2H_5)_2Te]_2OCl_2$. Letzteres giebt, beim Behandeln mit Ag_2SO_4 , ein krystallisirtes Sulfat $[(C_2H_5)_2Te]_2H_2SO_4$. — Das freie Oxyd entsteht aus dem Nitratsalz und Ag_2O . Es reagirt alkalisch, ist aber sehr unbeständig. Durch SO_2 wird es zu $(C_2H_5)_2Te$ reducirt. Salze: HEEREN.

Aethyltellurjodür $(C_2H_5)_2TeJ$. Telluräthyl verbindet sich bei 50° mit C_2H_5J . Das Jodür bildet monokline Tafeln und Säulen. Schmelzp.: $90-92^\circ$. Die mit Ag_2O behandelte Base ist alkalisch und wenig beständig (BECKER, A. 180, 263; CAHOURS, A. 75, 10, 50).

Isamyltellurid $(C_5H_{11})_2Te$. — Rothgelbe, übelriechende Flüssigkeit. Siedep.: 198° . (WÖHLER, DEAN, A. 97, 1).

Bei den Alkoholen kann nicht bloß der Sauerstoff durch Schwefel, Selen und Tellur ersetzt werden, es kann auch der Wasserstoff im Radikal substituirt werden, und zwar durch Cl, Br und J. Diese Substitutionsprodukte können aber nicht direkt dargestellt werden, weil Chlor und Brom auf die Alkohole zunächst oxydirend (Wasserstoff entziehend) einwirken. Man erhält sie aber leicht durch Vereinigen der Glykole mit Haloiden, und sind deshalb die gechlorten u. s. w. Alkohole bei den Glykolen abgeleitet. An jener Stelle sind auch die Amidoalkohole abgehandelt.

VIII. Metallorganische Verbindungen.

Die Verbindungen der Metalle mit den Alkoholradikalen zeichnen sich durch große Flüchtigkeit aus. Sie sind meist flüchtig und gestatten daher häufig, durch Dampfdestillationen, das Atomgewicht (und die Werthigkeit) der Metalle zu ermitteln. Die gewöhnlichste Darstellungsweise eines Metallradikals ist Einwirkung von Alkoholen auf die Natriumlegirung des Metalls. Manche Metalle (Zn, Mg, Sn...) verbinden

sich direkt mit dem Alkoholjodür, und die entstandene Verbindung (z. B. $\text{ZnC}_2\text{H}_5\text{J}$) beim Destilliren das Metallradikal. Oder man behandelt Metallchloride mit Zink und seinen Homologen. Ein drittes Verfahren besteht im Verdrängen des Metalls seiner Alkylverbindung durch ein positiveres Metall (Darstellung von NaC_2H_5 , $\text{Zn}[\text{C}_2\text{H}_5]_2$, von $\text{Zn}[\text{C}_2\text{H}_5]_2$ aus $\text{Hg}[\text{C}_2\text{H}_5]_2$) (CAHOUS, A. ch. [3] 58, 5).

Bis jetzt sind freie Metallradikale nur in der Reihe der primären, gesättigten Alkohole bekannt. Die zweisäurigen Alkoholen entsprechenden Metallradikale sind unbekannt. Folgende Metalle gehen keine Verbindungen mit Alkoholradikalen ein: Mn, Ni, Co, Cr, Cu, Ag, Au, Os (BUCKTON, A. 109, 225; CARIUS, WANKLYN, A. 69). Platin und Iridium gehen nur als Chlorüre (wie PtCl_2 , PtBr_2) Verbindungen Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n} ein.

1. Natriumäthyl $\text{C}_2\text{H}_5\text{Na}$. — *Bildung.* Aus Quecksilberäthyl und Natrium (BUCKTON, A. 112, 222). — Nicht im freien Zustande bekannt. Natrium löst sich in Kälte in Zinkäthyl, indem Zink gefällt wird. Die Lösung scheidet beim Abkühlen 0° rhombische Tafeln der Verbindung $\text{NaC}_2\text{H}_5\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ aus, die bei 27° schmelzen und sich bei der Destillation zersetzen, unter Abscheidung von Na und Zn. Die Verbindung oxydirt sich äußerst leicht, wird durch Wasser sofort zersetzt und verbindet sich mit CO_2 zu propionsaurem Natrium (WANKLYN, A. 108, 67). Mit Quecksilber und Zink erhitzt, entsteht Natriumamalgam und Zinkäthyl: $2\text{NaC}_2\text{H}_5 + \text{Hg} + \text{Zn} = \text{HgZn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$. Beim Erhitzen mit Hg und Fe, Cu oder Ag entstehen $\text{Hg}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ und Natriumamalgam — aber mit Hg und Mg Magnesiumäthyl (WANKLYN, Z. 1866, 253). Erwärmen mit Kohlenoxyd erhält man Propion $\text{CO}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (WANKLYN, A. 140, 211).

Ebenso kann Natriummethyl NaCH_3 (WANKLYN, A. 111, 234) und noch Kaliumäthyl erhalten werden.

2. Berylliumäthyl $\text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$. — *Bildung.* Aus Quecksilberäthyl und Beryllium bei 130° . An der Luft rauchende Flüssigkeit. Entzündet sich bei gelindem Erwärmen. Siedep.: $185\text{—}188^\circ$ (CAHOUS, J. 1873, 520).

Berylliumpropyl $\text{Be}(\text{C}_3\text{H}_7)_2$. — *Bildung* wie $\text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$. — An der Luft rauchend, aber sich nicht entzündende Flüssigkeit. Siedep.: $244\text{—}246^\circ$ (CAHOUS).

3. Magnesiumäthyl $\text{Mg}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$. *Bildung.* Aus Magnesium und Jodäthyl. — Flüssigkeit, selbstentzündlich (HALLWACHS, SCHAFARIK, A. 109, 206; — CAHOUS, A. 114, 246).

4. Zinkmethyl $(\text{CH}_3)_2\text{Zn}$ (FRANKLAND, A. 85, 346; 111, 62). — *Bildung.* Aus Zink und Zn und Destillation der entstandenen Verbindung $2\text{ZnCH}_3\text{J} (= \text{Zn}(\text{CH}_3)_2 + \text{ZnJ}_2)$ — Beim Erhitzen von Quecksilbermethyl $\text{Hg}(\text{CH}_3)_2$ mit Zink auf 120° (FRANKLAND, DUPPA, A. 130, 118).

Darstellung. Im Digestor bringt man zu 1 kg CH_3J so viel granulirtes und stark oxydirtes Zink, dass dasselbe 8 cm über das Niveau des Jodmethyls hervorragte. Der Digestor darf davon nur zur Hälfte gefüllt sein. Man erhitzt 24 Stunden lang auf 100° , kühlt ab, lässt durch Heben der Schraube die Gase austreten und erhitzt wieder 4—5 Tage im Dampfbade. Endlich wird das $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$ im Oelbade abdestillirt, nachdem vorher das Jodmethyl aus der Vorlage durch trocknes CO_2 -Gas verdrängt ist (BUTLEROW, A. 144, 2). — 120 g CH_3J , 90 Thle. Zinkfeile, 100 Thle. einprocentiges Natriumamalgam und einige Tropfen Aether werden im Glaskolben am aufrechten Kühler auf 45° und dann auf 90° erhitzt, bis der Kolbeninhalt (nach etwa 36 Stunden) erstarrt. Der Kühler ist mit einem 40 cm tief in ein Silber eintauchenden Ableitungsrohre versehen. Man destillirt schließlich aus dem Kolben (LADENBURG, A. 173, 147). — Aus Jodmethyl und Zinkkupfer. Man mengt 9 Thle. Zinkfeilspäne mit 1 Thl. Kupferpulver (erhalten durch Reduktion von CuO bei niedrigerer Temperatur) und erhitzt das Gemenge in einem durch ein Capillarrohr verbundenen Kolben über freiem Feuer unter beständigem Drehen einige Minuten lang, bis der Kolbeninhalt dunkelgrau und glanzlos geworden ist. Es wird dann mit Jodmethyl übergossen (GLADSTONE, TRIE, Soc. 35, 569).

Bei 46° siedende Flüssigkeit; spec. Gew. = 1,386 bei $10,5^\circ$. Entzündet sich an der Luft. Zersetzt sich mit Wasser sofort in Methan und Zinkoxydhydrat. Bei allmählichem Zutritt von Luft zu Zinkmethyl entsteht eine camphorig-riechende, krystallinische Verbindung $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2\text{OCH}_3$ und daneben wenig Zinkmethylat $\text{Zn}(\text{OCH}_3)_2$. Der erste Körper entsteht auch aus Zinkmethyl und wenig Holzgeist: $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2 + \text{CH}_3\text{OH} = \text{ZnCH}_3\text{OCH}_3 + \text{CH}_4$. Er zerfällt mit Wasser in Methan, Holzgeist und $\text{Zn}(\text{OH})_2$. Bei überschüssigem Holzgeist erhält man: $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2 + 2\text{CH}_3\text{OH} = \text{Zn}(\text{OCH}_3)_2 + 2\text{CH}_4$ (BUTLEROW, Z. 1864, 467).

$\text{CH}_3\text{OC}_2\text{H}_5$ erhielt LADENBURG (A. 173, 148) bei der Einwirkung von Zinkmethylsulfid in schönen Krystallen.

Äthyl (FRANKLAND, A. 95, 28). *Bildung.* Wie $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$. — *Darstellung.* Man am Rückflusskühler im Wasserbade Zink, dem etwas Zinknatrium zugesetzt ist, mit Jodäthyl und destillirt dann aus dem Oelbade. Man verbindet den Kühler mit einem in Quecksilber tauchenden Rohre (BEILSTEIN, ALEXEJEW, Bl. 2, 51.; vgl. BEILSTEIN, RIETH, A. 123, 248). — Man digerirt gesiebte Zinkfeile mit Jodäthyl oder Bromäthyl (WICHELHAUS, 321). — Man digerirt Zink mit Jodäthyl unter Zusatz von wenig (2 g) Zinkäthyl (GLADSTONE, A. 152, 220). — Mit Jodäthyl und Zinkkupfer, wie bei Zinkmethyl (GLADSTONE,

blasse Flüssigkeit; Siedep.: 118° ; spec. Gew. = 1,182 bei 18° . Entzündet sich an Luft und verbrennt mit weißer Flamme. Eine ätherische Lösung von Zinkäthyl steht an der Luft zu $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ und dann Zinkäthylat $\text{Zn}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$. Ebenso wird durch Schwefel Zinkmercaptid $(\text{C}_2\text{H}_5\text{S})_2\text{Zn}$. Wasser zersetzt das Zinkäthyl heftig in Zinkoxydhydrat und Aethan. Alkohol wirkt nach der Gleichung ein: $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 + 2\text{C}_2\text{H}_5\text{O} = \text{Zn}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2 + 2\text{C}_2\text{H}_6$. Im Chlorgase entzündet sich das Zinkäthyl heftig und Jod wirkt heftig ein. Wird hierbei abgekühlt, so entstehen Jodzinkäthyl. Trocknes Ammoniakgas in ätherisches Zinkäthyl geleitet, fällt amorphes unlösliches Zinkamid $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 + 2\text{NH}_3 = \text{Zn}(\text{NH}_2)_2 + 2\text{C}_2\text{H}_6$. Ebenso mit Äthylamin $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$: $\text{Zn}(\text{N.C}_2\text{H}_5)_2$ und mit Diäthylamin: $\text{Zn}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)]_2$ (FRANKLAND, J. 1857, 418). In gleicher Weise wirken Säureamide ein; Oxamid giebt ZnH_2N_2 . Acetamid: $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O.NH})_2\text{Zn}$.

Schwefelsäure- oder Schwefligsäureanhydrid bilden mit Zinkäthyl Äthylsulfid- oder Zinkäthylsulfid. Chloroform bildet mit Zinkäthyl Amylen, Bromoform giebt Propylen. Salpeterminerale wirken sehr lebhaft auf Zinkäthyl ein. Chlorsilber reagirt nach der Gleichung: $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 + 2\text{AgCl} = \text{Ag}_2 + (\text{C}_2\text{H}_5)_2 + \text{ZnCl}_2$. Ebenso Kupferchlorid und Eisenjodür. Nitroäthyl wirkt auf eine sehr verdünnte ätherische Lösung von Zinkäthyl ein nach der Gleichung: $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 + 2\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2 = \text{ZnC}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5 + \text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5 + 2\text{NO}$. In verdünnter Lösung entsteht Triäthylamin. Beim Erwärmen von Zinkäthyl mit salpetersaurem Äthyl tritt eine äußerst heftige Explosion ein (CHAPMAN, SMITH, Z. 1868, 536). Stickoxyd wird von einer ätherischen Zinkäthyllösung absorbiert unter Bildung von $\text{Zn}(\text{NO})_2 = (\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_2)_2\text{Zn} + \text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$. Die Verbindung bildet rhombische Krystalle, welche unter 100° schmelzen und durch Wasser zersetzt werden in Aethan und dinitroäthylsaurer Zink $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_2\text{Zn}(\text{OH})$. Aus der wässrigen Lösung derselben fällt Kohlensäure Zinkcarbonat, und gelöst bleibt neutrales dinitroäthylsaurer Zink: $2\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_2\text{Zn}(\text{OH}) + \text{CO}_2 = (\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_2)_2\text{Zn} + \text{ZnCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ (FRANKLAND, l. 99, 342). Das neutrale Zinksalz krystallisiert mit 1 Mol. Wasser in grossen rhombischen Krystallen. Aus dem Zinksalze lassen sich andere krystallisirbare Salze darstellen, die

äthylsäure $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}(\text{OH})$ kann aber nur in verdünnter wässriger Lösung erhalten werden. — Das Zinksalz giebt beim Behandeln mit Natriumamalgam Ammoniak und Äthylamin (ZUCKSCHWERT, A. 174, 302).

Zinkmethyl verbindet sich gleichfalls mit Stickoxyd.

Propyl $\text{Zn}(\text{C}_3\text{H}_7)_2$ mit Normalpropyl. Sdp.: 146° (GLADSTONE, TRIBE, B. 6, 1136); $138-160^\circ$ (CAHOURS, J. 1873, 518).

Isobutyl $\text{Zn}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$. Siedep.: $185-188^\circ$ (CAHOURS, Bl. 21, 357).

Isopentyl $\text{Zn}(\text{C}_5\text{H}_{11})_2$. Siedep.: 220° ; spec. Gew. = 1,022 bei 0° (FRANKLAND, 1860; FRANKLAND, DUPPA, A. 130, 122).

Zinnmethyl $\text{Cd}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$. *Bildung.* Aus Cadmiumblech und Jodäthyl. — Entzündet sich an der Luft (WANKLYN, J. 1856, 553).

Quecksilbermethyl $\text{Hg}(\text{CH}_3)_2$. — Jodmethyl verbindet sich mit Quecksilber im Ueberschusse zu Quecksilbermethyljodid $\text{Hg}(\text{CH}_3)_2\text{J}$, das in Blättchen krystallisiert, bei 100° schmilzt und sublimiert (FRANKLAND, A. 85, 361). Beim Behandeln mit Silberblech erhält man daraus das salpetersaure Salz $\text{Hg}(\text{CH}_3)_2\text{NO}_3$ in Blättchen, die bei 100° schmelzen (STRECKER, A. 92, 79). Durch Destillation des Jodürs mit festem Cyanäthyl entsteht Quecksilbermethyl $\text{Hg}(\text{CH}_3)_2$, eine in Wasser fast unlösliche, bei 100° siedende Flüssigkeit. Spec. Gew. = 3,069. Es lässt sich leichter darstellen, wenn man von Natriumamalgam mit 10 Thln. CH_3J und 1 Thl. Essigäther (FRANKLAND, DUPPA, 130, 105). — Jod wirkt auf Quecksilbermethyl lebhaft ein unter Bildung von HgCH_2J . Concentrirte Salzsäure bildet Methan und HgCH_2Cl (BUCKTON,

A. 108, 103), dessen spec. Gew. = 4,063 (SCHRÖDER, B. 12, 563). — Concentrirte Essigsäure wirkt bei 130° ein unter Bildung des Acetats: $\text{Hg}(\text{CH}_3)_2 + \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2 = \text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2 + \text{CH}_4$. Letzteres krystallisirt aus Eisessig in dünnen rhombischen Schmelzsp.: 142—143° (OTTO, Z. 1870, 25).

Quecksilberäthyl $\text{Hg}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$. — *Bildung*. Aus Zinkäthyl und HgCl_2 oder (BUCKTON, A. 109, 218). — *Darstellung*. Man übergießt $\frac{1}{2}$ procentiges Natriumamalgam Jodäthyl (oder Bromäthyl) (CHAPMAN, Z. 1866, 376), dem $\frac{1}{10}$ seines Gewichtes Essig zugesetzt ist (FRANKLAND, DUPPA, A. 130, 109).

In Wasser unlösliche Flüssigkeit; Siedep.: 159°; spec. Gew. = 2,444. Selb. Durch Erhitzen mit Metallen (Zn, Cd, Bi) wird Quecksilber gefällt und ein Metall gebildet. Mit Fe, Cu, Ag, Au konnten keine solche Derivate erhalten werden (A. 109). Im Chlorgase entzündet sich Quecksilberäthyl. Mit Jod erhält man: $\text{Hg}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 + \text{J}_2 = \text{HgC}_2\text{H}_5\text{J} + \text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ (BUCKTON, A. 112, 220). Aehnlich wirken concentrirte Salpetersäure und Sublimat: $\text{Hg}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 + \text{HgCl}_2 = 2 \text{HgC}_2\text{H}_5\text{Cl}$.

Quecksilberäthyljodür $\text{HgC}_2\text{H}_5\text{J}$, entsteht aus Quecksilber und Jodäthyl unter streuten Tageslichte, aber nicht an der Sonne, weil es durch direktes Sonnenlicht in Bildung von HgJ_2 zersetzt wird (STRECKER, A. 92, 75). — Blättchen; sublimirt.

Durch Silberoxyd kann aus dem Jodür die freie Base $\text{HgC}_2\text{H}_5\text{OH}$ dargestellt werden. Sie ist eine in Wasser leicht lösliche, caustische Flüssigkeit, die Ammoniumsalzen austreibt, Thonerde und andere Metalloxyde fällt und sich direkt mit Metallen verbindet.

Salze: STRECKER, A. 92, 97; DÜNHaupt, A. 92, 379. — $\text{HgC}_2\text{H}_5\text{Cl}$ erhält man aus Quecksilberäthyl und Sublimat (FRANKLAND, A. 111, 60). Silberglänzende Blättchen schmelzen bei 40°. Spec. Gew. = 3,482 (SCHRÖDER, B. 12, 563). — $\text{Hg}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Br}$. — $\text{Hg}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{I}$. — $(\text{C}_2\text{H}_5\text{Hg})_2\text{S}$. — $(\text{HgC}_2\text{H}_5)_2\text{NO}_3$ Prismen (St.); talgartige Masse (D.). Sehr leicht in Wasser, weniger in Alkohol. — $(\text{HgC}_2\text{H}_5)_2\text{SO}_4$. Blättchen. — Acetat $\text{Hg}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ Schmelzsp.: 178° (OTTO).

Ein gemischtes Quecksilberradikal $\text{HgCH}_3\text{C}_2\text{H}_5$ existirt nicht. Quecksilbermethyljodid und Zinkäthyl wirken nach der Gleichung: $2 \text{HgCH}_3\text{J} + 2 \text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 = 2 \text{Zn}(\text{CH}_3)_2 + \text{Hg}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 + \text{ZnJ}_2$. Ebenso erhält man aus Quecksilberäthylchlorid und Zinkmethyl: $2 \text{HgC}_2\text{H}_5\text{Cl} + \text{Zn}(\text{CH}_3)_2 = \text{Hg}(\text{CH}_3)_2 + \text{Hg}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 + \text{ZnCl}_2$ (FRANKLAND, A. 111, 57). Quecksilberäthyljodür und Zinkäthyl bilden ZnJ_2 und $\text{Hg}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (BUCKTON, A. 109, 222).

Quecksilberpropyl $\text{Hg}(\text{C}_3\text{H}_7)_2$. — Siedep.: 189—191°. Spec. Gew. = 2,124 (CAHOURS, J. 1873, 517).

Quecksilberisobutyl $\text{Hg}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$. — Siedep.: 205—207°. Spec. Gew. = 1,835 (CAHOURS).

Quecksilberisoamyl $\text{Hg}(\text{C}_5\text{H}_{11})_2$. — Siedet nicht unzersetzt, ist aber mit Wasserdampf flüchtig. Spec. Gew. = 1,6663 bei 0°. — $\text{HgC}_5\text{H}_{11}\text{Cl}$, Nadeln. Schmelzsp.: 122° ($\text{HgC}_5\text{H}_{11}\text{J}$, Schuppen. Schmelzsp.: 122° (FRANKLAND, DUPPA, A. 130, 110).

Quecksilberoctyl $\text{Hg}(\text{C}_8\text{H}_{17})_2$. — *Bildung*. Aus Octyljodür, Natriumamalgam und Essigäther (EICHLER, B. 12, 1880). — Flüssig. Spec. Gew. = 1,342 bei 17°. Nicht zerfällt bei 200° in Quecksilber und Dioctyl. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol.

Quecksilberoctyloxydhydrat $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{Hg}(\text{OH})$. — *Darstellung*. Aus dem Octyljodür und Ag_2O (EICHLER). — Gelbe Blättchen. Schmelzsp. 75°. Wenig löslich in heißem Wasser, ungemein leicht in kaltem Alkohol. Reagirt stark alkalisch, treibt NH_3 aus, färbt sich gelblich. — $\text{HgC}_8\text{H}_{17}\text{J}$, Krystalle; leicht löslich in heißem Alkohol.

7. Aluminiummethyl $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$. — *Bildung*. Aus Quecksilbermethyl und Al bei 100°. — Bei 130° siedende Flüssigkeit, die bei 0° krystallinisch erstarrt. Entzündet sich an der Luft. Dampfdichte bei 240° = 2,80 (Theorie = 2,5) (BUCKTON, A. Spl. 4, 112).

Aluminiumäthyl $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$. — *Bildung*. Aus Quecksilberäthyl und Al (BUCKTON, ODLING). — Bei 194° siedende Flüssigkeit, die sich an der Luft entzündet. Wird von Wasser mit explosionsartiger Heftigkeit zersetzt. — Aluminium verbindet sich bei 130° mit Jodäthyl zu $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{J}$, — eine bei 340—350° siedende, an der Luft rauchende Flüssigkeit, die von Wasser heftig zersetzt wird. Mit Zinkäthyl liefert sie $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ (CAHOURS, A. 114, 242; vergl. HALLWACHS, SCHAFARIK, A. 109, 206).

Alumpropyl $\text{Al}(\text{C}_3\text{H}_7)_3$. — An der Luft entzündliche, bei $248-252^\circ$ siedende Flüssigkeit (CAHOUS).
 (CAHOUS).

Alumisobutyl $\text{Al}(\text{C}_4\text{H}_9)_3$. — An der Luft rauchende Flüssigkeit (CAHOUS, 1822).

Thalliumäthyl (HARTWIG, A. 176, 256; vergl. HANSEN, B. 3, 9). — $\text{Tl}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ bei der Einwirkung von Zinkäthyl auf eine ätherische Lösung von Thalliumchlorid. Es krystallisirt aus Alkohol in Schuppen, die sich bei 190° unter Ver- und Bildung von TlCl zersetzen. 100 Thle. Wasser lösen bei gewöhnlicher Temperatur 76 Thle. und bei 92° 3,37 Thle. des Chlorids; 100 Thle. Alkohol lösen bei 78° 1 Thle. Es verbindet sich nicht mit Platinchlorid. Aus dem Chlorid lassen sich durch Erhitzen mit Silbersalzen andere Salze darstellen.

$\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ Blättchen; verpufft bei 195° . 100 Thle. kaltes Wasser lösen 0,1 Thl. und 0,34 Thl.; 100 Thle. kalter Alkohol lösen 0,07 Thl. und bei Siedehitze 0,08 Thl. $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_3$. 100 Thle. Wasser lösen bei 70° 5,67 Thle. Salz. — Das Sulfat bildet Nadeln bei 205° verpuffen. 100 Thle. kaltes Wasser lösen 65,4 Thle., und bei 90° 87,3 Thle. — Das Phosphat $[\text{Tl}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3\text{PO}_4$ krystallisirt in Nadeln, welche in warmem Wasser weniger löslich sind als in kaltem. Es verpufft bei 189° . 100 Thle. kaltes Wasser lösen 1,7 Thle., aber bei 75° nur 20,7 Thle. — Das Acetat schmilzt bei 212° ; bei vorsichtigem Erhitzen destillirt es größtentheils unzersetzt bei 245° .

Freie Base $\text{Tl}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{OH}$ erhält man aus dem Sulfat und Baryt, aber nicht aus Chlorid oder Jodid und Silberoxyd. Sie bildet feine Nadeln, die in kaltem Wasser schwer löslich sind, als in heißem (100 Thle. kaltes Wasser lösen 15,1 Thle. und bei 88° nur 1 Thle.).

Die Base reagirt stark alkalisch, absorbirt aber keine Kohlensäure.

Thalliumäthyl konnte nicht erhalten werden: beim Erhitzen von Thalliumchlorid mit Zinkäthyl wird freies Thallium abgeschieden.

Thallium verbindet sich direkt mit Alkoholjodüren; mit $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ zu $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5\text{J})_4$. — Beim Erhitzen von SnNa -Legierungen mit Jodüren entstehen Zinnalkyljodüre $[\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{J}]$ und in reichlichen Legierungen freie Zinnalkyle $[\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2; \text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_4 \dots]$.

Tetramethyljodür $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$. — Darstellung. Zinnnatrium (mit 14% Na) wird mit $\frac{3}{4}$ Theilen Jodmethyl erst im Wasserbade und dann auf 120° erhitzt. Beim Destilliren erhält man ein leicht zu trennendes Gemenge von $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$ (Siedep.: 78°) und $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3\text{J}$ (Siedep.: 70°) (LADENBURG, A. Spl. 8, 75; CAHOUS). — Aetherartig riechende, in Wasser unlösliche Flüssigkeit. Siedep.: 78° ; spec. Gew. = 1,3138 bei 0° (L.). Reducirt aus der Silbernitratlösung Silber.

Trimethyljodür $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3\text{J}$. Bei 170° siedende Flüssigkeit; spec. Gew. = 2,1432 (LADENBURG). Es wird in größerer Menge gewonnen bei der Einwirkung von Zinntetramethyl. Liefert beim Behandeln mit Natrium $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$, aber kein Jod. (L.). — Salze: CAHOUS, A. 114, 377. — $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3\text{J} \cdot 2\text{NH}_3$ (CAHOUS, A. 122, 123). — $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3\text{SO}_4$. — Formiat $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3\text{CHO}_2$. Leicht schmelzbare Prismen. Sublimirbar. — $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$. — Zinntrimethyläthylat $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3\text{OC}_2\text{H}_5$ (LADENBURG, B. 3, 358). Freie Base $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3\text{OH}$ bildet unzersetzt flüchtige Prismen, die sich leicht in Wasser und wenig in Alkohol lösen.

Dimethyljodür $\text{Sn}(\text{CH}_3)_2\text{J}_2$ entsteht beim Erhitzen von Zinnblech mit Jod auf 150° (CAHOUS). — Aus Aetheralkohol krystallisirt die Verbindung in gelben, rhombischen Krystallen, die bei 30° schmelzen und bei 228° siedend. Spec. Gew. = 2,872. Aus der wässrigen Lösung fällt Ammoniak pulveriges, amorphes, in Wasser unlösliches Oxyd $\text{Sn}(\text{CH}_3)_2\text{O}$. Dasselbe löst sich leicht in Säuren und bildet krystallinische Salze. — $\text{Sn}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}_2$ Prismen. Schmelzp.: 90° , Siedep.: $188-190^\circ$. — $\text{Sn}(\text{CH}_3)_2\text{Br}_2$ Siedep.: $190-210^\circ$. — $\text{Sn}(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ (CAHOUS, A. 114, 367).

Triäthyl $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$. — Bildung. Bei der Destillation von Zinndiäthyljodür und Zinkäthyl (BUCKTON, A. 100, 225; 112, 223; FRANKLAND, A. 10, 106). — Aus Zinnchlorür und Zinkäthyl. $2\text{SnCl}_2 + 4\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 = \text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_4 + 4\text{ZnCl}_2$. — Darstellung von Zinntetraäthyl: FRANKLAND, LAWRENCE, Soc. 35, 130. Wasser unlösliche, brennbare Flüssigkeit, die bei 181° unzersetzt siedet. Spec. Gew. bei 23° (F.). Beim Erwärmen mit concentrirter Salzsäure entweicht Aethan: $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_4 + \text{HCl} = \text{C}_2\text{H}_6 + \text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}$. Aehnlich wirken Zinnchlorid und Jod: $\text{SnCl}_4 + \text{SnCl}_2 = 4\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}$; — $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_4 + \text{J}_2 = \text{C}_2\text{H}_5\text{J} + \text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{J}$. Na, Mg und Al nicht angegriffen. Absorbirt langsam SO_2 ; bleibt das Gemenge stehen, so scheiden sich Zinntriäthylsalze aus: $[\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]_2\text{SO}_4$ und $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_3$ (F., L.).

Zinntriäthyljodür $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{J}$ ist das Hauptprodukt bei der Einwirkung von Jodäthyl auf Zinnnatrium (mit 14% Na), (LADENBURG; vgl. LÖWIG, A. 84, 308; CAHOURS, A. 114, 244 u. 361). — Es ist eine bei 231° siedende Flüssigkeit; spec. Gew. = 1,833 bei 20°. Verbindet sich direkt mit Ammoniakgas zu $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{J} \cdot 2\text{NH}_3$, ebenso mit Amylanilin und Anilin (CAHOURS, A. 122, 54).

Beim Destilliren mit Kalilösung liefert das Jodür das freie Oxydhydrat $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_3(\text{OH})_2$, das aus Aether in Prismen krystallisirt, bei 43° (LADENBURG, A. Spl. 8, 74); bei 43° (LADENBURG, B. 4, 19) schmilzt und bei 271° siedet. Die wässrige Lösung des Oxydhydrats reagirt stark alkalisch, zieht Kohlensäure an, treibt das Ammoniak aus und neutralisirt die stärksten Säuren. Erhält man das Oxyd einige Zeit bei einer dem Siedepunkte nahe Temperatur, so geht es in öliges, wasserfreies Oxyd $[\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]_2\text{O}$ über. Dieses verbindet sich wieder mit Wasser zu Oxydhydrat.

Salze: LÖWIG, A. 84, 327; CAHOURS, A. 114, 362; 122, 50; KULMIZ, J. 1860, 37.

$\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}$ flüssig. Erstarrt bei 0° krystallinisch. Siedep.: 208—210°; spec. Gew. = 1,428 bei 8° (C.); — $[\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}]_2 \cdot \text{PtCl}_4$; — $[\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}] \cdot \text{PtCl}_4$ (K.) — $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{I}$ Heftig riechende Flüssigkeit. Spec. Gew. = 1,630 (L.). Siedep.: 222—224° (C.). Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol. — $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{CN}$ (C.). — $[\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]_2\text{S}$ (K.). — $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NO}_3$ (L.). — $[\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]_2\text{SO}_4$ Prismen. — $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{H}_2\text{PO}_4$ (K.). — Formiat $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{CHO}_2$ (K.). — Acetat $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ (K.). — Oxalat $[\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$. — Tartrat $[\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 + \text{H}_2\text{O}$. — Ditartrat $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_6 + \text{H}_2\text{O}$ (K.). — Benzozat $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2$ (K.). — $[\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]_2\text{CO}_3$ (K.). — Cyanat $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{CNO}$ Natriumverbindet sich mit NH_3 (K.).

Zinntriäthyläthylat $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_3(\text{OC}_2\text{H}_5)$ erhält man aus dem Jodür und trockenem Natriumalkoholat. — Unangenehm riechende Flüssigkeit. Siedep.: 190—192°; spec. Gew. = 1,2634 bei 0°. Wird durch Wasser sofort zersetzt in Alkohol und Zinntriäthyljodhydrat, das auf diese Weise leicht dargestellt werden kann (LADENBURG).

Das freie Zinntriäthyl $[\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]_2$ erhält man bei der Destillation des Jodürs mit Natrium. — Penetrant riechende, in Wasser unlösliche Flüssigkeit. Siedep.: 265—267°; spec. Gew. = 1,4115 bei 0°. Die beobachtete Dampfdichte (= 14,7) entspricht der Formel: $\text{Sn}_2\text{C}_{12}\text{H}_{30}$. Zinntriäthyl oxydirt sich an der Luft. Es verbindet sich direkt mit Cl, Br, J; (mit Jod zu $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{J}$). Aus Silberlösung scheidet es Silber ab, aus Stannatlösung Quecksilber. Concentrirte Salzsäure wirkt nach der Gleichung: $\text{Sn}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_6 + 4\text{HCl} = 2\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}_2 + 2\text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}_2$. Zinnchlorid wirkt heftig ein: $2\text{Sn}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_6 + \text{SnCl}_4 = 4\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl} + \text{Sn}$ (LADENBURG, B. 3, 647).

Zinn verbindet sich mit Jodäthyl im Sonnenlicht oder beim Erhitzen auf 150°. **Zinndiäthyljodür** $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{J}_2$ (FRANKLAND, A. 85, 329). Dasselbe krystallisirt in Alkohol in Nadeln, die bei 44,5° schmelzen und bei 245° siedend. Es löst sich wenig in Wasser. Aus seiner alkoholischen Lösung fällt Ammoniak Zinndiäthyloxyd $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{OH})_2$ ein amorphes, in Wasser und Ammoniak unlösliches Pulver, das sich leicht in Säuren und krystallisirte Salze bildet.

Salze: LÖWIG, A. 84, 312; CAHOURS, A. 114, 354; 122, 48. — $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$ entsteht auch aus $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ und SnCl_4 oder bei der Einwirkung von conc. HCl auf Zinntriäthyl-Nadeln; Schmelzp.: 85°; Siedep.: 220°. Das Oxyd löst sich in einer Lösung des Chlorids. Oxychlorid $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{OH})\text{Cl}$, das in Blättchen krystallisirt (STRECKER, A. 123, 365). $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Br}_2$ Nadeln, Siedep.: 222—223°. — Beim Erhitzen des Zinndiäthyljodürs mit Cyankalium wird nur die Hälfte des Jods gegen Cyan ausgetauscht. Man erhält $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{JCN}$ ein Krystallpulver. — $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{CNS})_2$. — $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{NO}_3)_2$ Prismen. — $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SO}_4$ Nadeln. — Formiat $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{CHO}_2)_2$. — Acetat $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$. — Oxalat $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}_2\text{O}_4$ amorphes Pulver.

Das freie Zinndiäthyl kann aus den Lösungen des Zinndiäthyloxyds durch Zinn gefällt werden. Man erhält es auch aus Jodäthyl und natriumreichen Zinnlegirungen (1 Thl. Na und 4 Thl. Sn), neben Zinntriäthyl. Es wird von Letzterem durch Alkohol getrennt, in welchem Zinntriäthyl schwerer löslich ist. — Zinndiäthyl ist ein in Wasser unlösliches Oel, das beim Destilliren in Zinn und Zinnteträthyl zerfällt. Spec. Gew. = 1,05 (LÖWIG). Es oxydirt sich rasch an der Luft und verbindet sich direkt mit Cl, Br, J zu $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$ etc.

Zinnmonoäthylverbindungen konnten bis jetzt nicht erhalten werden. Ueberwiegend schüssiges Jod wirkt auf Zinndiäthyljodür sofort ein nach der Gleichung: $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{J}_2 + \text{J}_4 = \text{SnJ}_4 + 2\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$.

Complicirte Zinnäthyle: LÖWIG, J. 1852, 577; — STRECKER (A. 123, 365) beschreibt $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{J}_2 \cdot 3\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$; $\text{Sn}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_6\text{O} \cdot \text{SO}_4$; — HODGKINSON, MATTHEWS, B. 9, 160 $\text{SnC}_2\text{H}_5\text{O}_2$.

leichte Zinnalkyle. Zinnmethyltriäthyl $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{CH}_3$. — *Bildung.* Aus Äthyljodür und Zinnmethyl. — Siedep.: $162-163^\circ$. Jod spaltet es in CH_3J und $\text{J}(\text{CAHOURS, A. 122, 60})$.

dimethyldiäthyl $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{CH}_3)_2$ (FRANKLAND, A. 111, 50; MORGUNOW, A. — *Bildung.* Aus Zinndiäthyljodür und Zinnmethyl oder Zinndimethyljodür und Äthyl. — Siedep.: $144-146^\circ$; spec. Gew. = 1,2603 bei 0° ; = 1,232 bei 19° . Jod mit CH_3J und $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{J}_2$.

trimethyläthyl $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CH}_3)_3$. — *Bildung.* Aus Zinntrimethyljodür und Äthyl. — Siedep.: $125-128^\circ$; spec. Gew. = 1,243. Jod wirkt nach der Gleichung: $\text{CH}_3\text{J} + \text{J}_2 = \text{Sn}(\text{CH}_3)_3\text{J} + \text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ (CAHOURS, A. 122, 59).

isopropyl $\text{Sn}(\text{C}_3\text{H}_7)_4$. Siedep.: $222-225^\circ$; spec. Gew. = 1,179 bei 14° .

$\text{C}_3\text{H}_7\text{J}$. Siedep.: $269-270^\circ$; spec. Gew. = 1,692 bei 16° (CAHOURS, J. 1873, 519).

isobutyljodür $\text{Sn}(\text{C}_4\text{H}_9)_4$. Siedep.: $292-296^\circ$; spec. Gew. = 1,540 bei 15° (J. 1873, 520).

amyle: GRIMM, A. 92, 383). — $\text{Sn}(\text{C}_5\text{H}_{11})_4$, flüssig. Leicht löslich in Alkohol und $[\text{Sn}(\text{C}_5\text{H}_{11})_2]_2\text{O}$, dickölig. — $\text{Sn}(\text{C}_5\text{H}_{11})_2\text{Cl}$, Oel, unlöslich in Wasser. — $[\text{Sn}(\text{C}_5\text{H}_{11})_2]_2\text{SO}_4$, $\text{Sn}(\text{C}_5\text{H}_{11})_2\text{O}$, amorphes Pulver. — $\text{Sn}(\text{C}_5\text{H}_{11})_2\text{Cl}_2$, Oel, erstarrt bei $4-5^\circ$ krystall. $\text{Sn}(\text{C}_5\text{H}_{11})_2\text{SO}_4$, amorphes Pulver, unlöslich in Wasser.

alkyle erhält man aus Alkyljodüren und Bleinatrium oder aus Chlorblei und Natrium (BUCKTON, A. 109, 222; CAHOURS, A. 122, 65).

dimethyl $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$. — *Darstellung.* Aus PbCl_2 und Zinnmethyl: $2\text{PbCl}_2 + 2\text{Zn}(\text{CH}_3)_2 + 2\text{ZnCl}_2 + \text{Pb}$. — Bei 110° siedende Flüssigkeit. Spec. Gew. = 2,034 bei 0° ; Dichte = 9,59 (ber. = 9,25) (BUTLEROW, J. 1863, 476).

trimethylchlorid. *Darstellung.* Aus $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ und HCl (CAHOURS). — Dünne Sublimirbar. Ziemlich löslich in siedendem Wasser und Alkohol. — $\text{Pb}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$, $\text{Pb}(\text{CH}_3)_3\text{J}$, stechend riechende Nadeln. Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol.

äthyl $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$. — *Darstellung.* Man trägt PbCl_2 in Zinkäthyl ein, zerlegt das Gemisch mit Wasser und destillirt im Dampfstrom (FRANKLAND, LAWRENCE, Soc. — Siedep.: 152° (bei 7,5 Zoll; BUCKTON, A. 112, 226); unter gewöhnlichem Druck siedet es nicht ganz unzersetzt bei 200° . Spec. Gew. = 1,62 (B.). In Wasser Brennt mit orangefarbener, blassgrün gesäumter Flamme. Jod wirkt nach der Gleichung: $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4 + \text{J}_2 = \text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{J} + \text{C}_2\text{H}_5\text{J}$; conc. Salzsäure: $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4 + \text{HCl} \rightarrow \text{PbCl}_2 + \text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$. — Absorbirt rasch SO_2 und bildet damit Diäthylsulfon und saures Blei: $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4 + 3\text{SO}_2 = (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SO}_2 + \text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_2)_2$ (FRANKLAND, Z.).

äthyljodür $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{J}$ konnte nur in ätherischer Lösung erhalten werden. Beim Verdunsten der Lösung tritt Zersetzung und Abscheidung von Jodblei ein. Silberoxyd daraus das freie Bleitriäthyloxyd, das auch durch Destillation von Chlorblei mit festem Kali dargestellt werden kann.

Das Oxyd krystallisirt in Nadeln, löst sich wenig in Wasser, reagirt stark alkalisch, zerfällt beim Erhitzen in Bleimonoxid und fällt Metalloxyde. Seine Dämpfe reizen heftig zum Niessen. Es zieht Kohlensäure an und bildet mit Salzsäure Nebel. Seine Salze krystallisiren (LÖWIG, A. 88, 318; KLIPPEL, J. 1860, 380).

freie Bleitriäthyl $\text{Pb}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_6$ erhält man bei der Einwirkung von Jodäthyl auf Natrium (1 Thl. Na, 3 Thle. Pb). Es ist eine nicht unzersetzt siedende, in Wasser unlösliche Flüssigkeit. Spec. Gew. = 1,471 bei 10° . Zersetzt sich am Licht unter Abscheidung von Blei. Absorbirt an der Luft Sauerstoff und Kohlensäure, dabei in PbCO_3 übergehend. Bleitriäthyl scheidet aus Silberlösung Silber aus. Es vereinigt sich direkt mit Cl, Br, J zu $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}$ etc.

$\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}$. Lange Nadeln, leicht löslich in Alkohol und Aether (L.); — $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}$, schuppenförmig. — $[\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}]_2\text{PtCl}_4$. Kupferrothe Krystalle (K.). — $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Br}$. Lange Nadeln. — $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{CN}$. Prismen (aus Aether); zersetzt sich beim Erhitzen unter Feuerentwicklung und Abscheidung von Blei. — $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{CNS}$ (K.). — $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NO}_3$ (L.) — $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SO}_4$. Oktaëdrische Krystalle. Fast unlöslich in Wasser, Aether und absolutem Alkohol. — $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{H}_2\text{PO}_4$. Krystalle, leicht löslich in Wasser und Alkohol (K.). — $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{CO}_3$. Kleine Krystalle, fast unlöslich in Wasser (L.). — Formiat $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{CHO}_2$; — Acetat $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$; — Butyrat; — Benzoat; — Oxalat $[\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]_2\text{C}_2\text{O}_4$; — Ditartrat $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_6$ (bei 100°), blättrig-schuppige Krystalle (K.).

Bleitriisoamyl $\text{Pb}_2(\text{C}_5\text{H}_{11})_6$. Oelige Flüssigkeit ((KLIPPEL, *J.* 1860, 383). — Das freie Oxyd ist eine zähe Masse, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. — $\text{Pb}(\text{C}_5\text{H}_{11})_2\text{Cl}$ Krystallinischer Niederschlag. — $\text{Pb}(\text{C}_5\text{H}_{11})_3\text{J}$. Nadeln; schmilzt unzersetzt bei 100° . — $\text{Pb}(\text{C}_5\text{H}_{11})_4 + \text{HgJ}_2$. Goldgelbe Blättchen; unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Aether.

11. Arsen verbindet sich direkt mit Alkyljodüren; Arsenalkyle bilden sich auch aus Alkyljodüren und Arsennatrium. Arsendimethylverbindungen entstehen außerdem bei der Destillation von Arsenigsäureanhydrid mit Kaliumacetat (CADET'sche Flüssigkeit).

Tetramethylarsoniumjodür (Arsenmethyliumjodür) $\text{As}(\text{CH}_3)_4\text{J}$ entsteht, neben wenig $\text{As}(\text{CH}_3)_3$ und $\text{As}(\text{CH}_3)_5$, bei der Einwirkung von Jodmethyl auf Arsennatrium (CAHOUS, *A.* 92, 361). Beim Erhitzen von Arsen mit Jodmethyl auf 160 – 200° erhält man orangerothe Krystalle der Verbindung $\text{As}(\text{CH}_3)_4\text{J} + \text{AsJ}_3$ (CAHOUS, *A.* 122, 192). Beim Kochen mit Kali zerfallen diese Krystalle in $\text{As}(\text{CH}_3)_4\text{J}$, Jodkalium und Kaliumarsenat.

Tetramethylarsoniumjodür krystallisirt in Tafeln. Es verbindet sich mit Jod zu $\text{As}(\text{CH}_3)_4\text{J}_2$. Braune Nadeln (CAHOUS, *A.* 116, 364). — Doppelsalze des Jodürs mit Jodzink oder Jodcadmium erhält man beim Erhitzen von Arsenzink oder Arsencadmium mit Jodmethyl auf 180° : $2\text{As}(\text{CH}_3)_4\text{J} \cdot \text{ZnJ}_2$; $2\text{As}(\text{CH}_3)_4\text{J} \cdot \text{CdJ}_2$ (CAHOUS). — Bei der Einwirkung von Zinkmethyl auf das Jodür bildet sich Trimethylarsen und daneben schwach flüchtiges, flüssiges **Pentamethylarsen** $\text{As}(\text{CH}_3)_5$ (CAHOUS, *A.* 122, 337). Letzteres wird durch Jod zersetzt nach der Gleichung: $\text{As}(\text{CH}_3)_5 + \text{J}_2 = \text{As}(\text{CH}_3)_4\text{J} + \text{CH}_3\text{J}$ und durch Salzsäure: $\text{As}(\text{CH}_3)_5 + \text{HCl} = \text{As}(\text{CH}_3)_4\text{Cl} + \text{CH}_4$.

Tetramethylarsoniumjodür wird von wässriger Kalilauge nicht angegriffen. Durch Silberoxyd wird ihm aber das Jod entzogen, und man erhält freies Tetramethylarsoniumhydrat $\text{As}(\text{CH}_3)_4(\text{OH})$, das in sehr zerfließlichen Tafeln krystallisirt, stark alkalisch reagirt und sich leicht mit Säuren verbindet.

$\text{As}(\text{CH}_3)_4\text{Br}$. Sehr zerfließlich (CAHOUS).

Trimethylarsen $\text{As}(\text{CH}_3)_3$ entsteht aus Chlorarsen AsCl_3 und Zinkmethyl (HOFMANN, *J.* 1855, 538), in kleiner Menge auch aus Jodmethyl und Arsennatrium (CAHOUS, *A.* 92, 361). — Zu seiner Darstellung destillirt man Tetramethylarsoniumjodür oder dessen Doppelsalze mit festem Kali.

Arsentrimethyl ist eine unter 100° siedende Flüssigkeit, die sich direkt mit Sauerstoff, Schwefel, Chlor, Brom und Jod verbindet. Mit Jod entsteht $\text{As}(\text{CH}_3)_3\text{J}_2$, das aber bei Destilliren zerfällt: $\text{As}(\text{CH}_3)_3\text{J}_2 = \text{As}(\text{CH}_3)_2\text{J} + \text{CH}_3\text{J}$ (CAHOUS, *A.* 122, 228). Es verhält sich wie ein zweiwerthiges Radikal. Mit Jodmethyl verbindet sich Trimethylarsen leicht und bildet Tetramethylarsoniumjodür. — $\text{As}(\text{CH}_3)_3\text{O}$. Sehr zerfließliche Krystalle.

Dimethylarsen (Kakodyl) $\text{As}(\text{CH}_3)_2$. Bei der Destillation von Kaliumacetat mit gleich viel Arsenigsäureanhydrid erhält man ein Destillat, das wesentlich aus Dimethylarsenoxyd (Kakodyloxyd, CADET'sche Flüssigkeit), neben wenig Kakodyl, besteht. Durch Quecksilberoxyd führt man beide Körper in Kakodylsäure über; mit rauchender Salzsäure und Sublimat erhält man daraus Chlorkakodyl $\text{As}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$. Beim Erhitzen von Chlorkakodyl mit Zink auf 100° in einer CO_2 -Athmosphäre gewinnt man das freie Dimethylarsen $\text{As}_2(\text{CH}_3)_4$ (BUNSEN, *A.* 37, 1; 42, 14; 46, 1). Dasselbe entsteht auch in kleiner Menge aus Jodmethyl und Arsennatrium.

Widerlich riechendes, in Wasser wenig lösliches und darin untersinkendes Oel, das bei 170° siedet. Krystallisirt bei -6° in quadratischen Tafeln. Dampfdichte = 7,1, entsprechend der Formel $\text{As}_2(\text{CH}_3)_4$. Sein Verhalten entspricht dem eines ein- oder zweiwerthigen Radikals (oder Metall). An der Luft entzündet es sich, ebenso im Chlorgas. Bei gemäßigtem Luftzutritt geht es in Kakodyloxyd über. Es verbindet sich direkt mit Schwefel, Chlor, Brom, Jod. Sublimat wird von ihm zu Calomel reducirt. Jodmethyl wirkt auf Kakodyl unter Bildung von Tetramethylarsoniumjodür: $2\text{As}(\text{CH}_3)_2 + 2\text{CH}_3\text{J} = \text{As}(\text{CH}_3)_4\text{J} + \text{As}(\text{CH}_3)_3\text{J}$. Ebenso wirkt Jodäthyl: $2\text{As}(\text{CH}_3)_2 + 2\text{C}_2\text{H}_5\text{J} = \text{As}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{J} + \text{As}(\text{CH}_3)_3\text{J}$ (CAHOUS, *A.* 122, 209).

Kakodyloxyd $[\text{As}(\text{CH}_3)_2]_2\text{O}$ gewinnt man am besten durch Destillation von Kakodylchlorid mit Kalilauge im Kohlensäurestrome (BAEYER, *A.* 107, 282). Es ist ein in Wasser schwer lösliches Oel von unerträglichem, zu Thränen reizendem Geruch. Oxydirt es langsam an der Luft zu Kakodylsäure. Erstarrt bei -25° zu Krystallschuppen. Siedet bei 120° ; spec. Gew. = 1,462 bei 15° . Dampfdichte = 7,55, entsprechend der Formel $\text{As}_2(\text{CH}_3)_4\text{O}$.

Verbindet sich direkt mit Säuren zu Kakodyloxydsalzen.

Die Verbindung $\text{As}_2(\text{CH}_3)_4\text{O} \cdot 2\text{HgCl}_2$ entsteht direkt aus Kakodyloxyd (CADET'sche Flüssigkeit) und Sublimat. Sie bildet rhombische Tafeln, löslich in 28,8 Thle. siedendem Wasser. Mit rauchender Salzsäure destillirt, geht $\text{As}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ über.

$\text{As}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$, etwas über 100° siedende Flüssigkeit. Schwerer als Wasser und darin unlöslich. Verbindet sich mit Metallchloriden. Absorbirt Chlor unter Bildung von $\text{As}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}_2$.

Oxychlorür $6\text{As}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}[\text{As}(\text{CH}_3)_2]_2\text{O}$. *Bildung*. Durch Destillation von Kakodyloxyd verdünnter Salzsäure. Flüssig. Siedep.: 109° . Dampfdichte gef. $= 5,46$ ($= \frac{1}{7}$ der theoretischen Dampfdichte). — $2\text{As}(\text{CH}_3)_2\text{Cl} \cdot \text{Cu}_2\text{Cl}_2$ (B., A. 42, 22). — $2\text{As}(\text{CH}_3)_2\text{Cl} \cdot \text{PtCl}_4$. Rothener Niederschlag (BUNSEN, *Berz. Jahresh.* 21, 500). Löst sich in kochendem Wasser; aus Lösung krystallisiren farblose Nadeln: $\text{As}_2(\text{CH}_3)_4\text{O} \cdot \text{PtCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$, die bei 164° das Krystallwasser verlieren und citronengelb werden. Sie reagiren sauer und geben mit KBr und die correspondirenden Verbindungen: $\text{As}_2(\text{CH}_3)_4\text{O} \cdot \text{PtBr}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (farblose Krystalle), $\text{As}_2(\text{CH}_3)_4\text{O} \cdot \text{PtI}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (gelbe, feine Schuppen, kaum löslich in Wasser). Durch Behandeln Chlorverbindung mit Silbersalzen resultiren die Verbindungen $\text{As}_2(\text{CH}_3)_4\text{O} \cdot \text{Pt}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$, $\text{As}_2(\text{CH}_3)_4\text{O} \cdot \text{PtSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$.

$\text{As}(\text{CH}_3)_2\text{Br}$. Gelbes Oel. — $6\text{As}(\text{CH}_3)_2\text{Br} \cdot \text{As}_2(\text{CH}_3)_4\text{O}$. Gelbe Flüssigkeit; raucht an der Luft. — $\text{As}(\text{CH}_3)_2\text{J}$. Oel. Siedep.: 160° (CAHOUS, RICHÉ, A. 92, 364). — $6\text{As}(\text{CH}_3)_2\text{J} \cdot \text{As}_2(\text{CH}_3)_4\text{O}$. Gelbe Krystalle. Destillirt unzersetzt. — $\text{As}(\text{CH}_3)_2\text{Cy}$ wird aus dem Oxyd und Cyankalium oder aus Kakodyl und Cyanquecksilber bereitet [$\text{As}_2(\text{CH}_3)_4 + \text{HgCy}_2 = 2\text{As}(\text{CH}_3)_2\text{Cy}$] (BUNSEN, A. 37, 23). Glänzende Säulen, schmilzt bei 33° , siedet bei 140° . Aeusserst leicht flüchtig. — $\text{As}_2(\text{CH}_3)_4\text{S}$ erhält man beim Destilliren von Chlorkakodyl mit einer Lösung von Na_2S (B., A. 37, 16). Widrig riechendes Oel. Verbindet sich direkt mit Schwefel zu Disulfid $\text{As}_2(\text{CH}_3)_4\text{S}_2$ — rhombische Tafeln; Schmelzp.: 50° (B., A. 46, 10). — $(\text{AsC}_2\text{H}_5)_2\text{S}$. Schmelzp.: 50° (B., A. 46, 47).

Kakodylsäure $\text{As}(\text{CH}_3)_2\text{O}(\text{OH})$ (BUNSEN, A. 46, 2). Entsteht aus Kakodyl oder Kakodyloxyd, am besten mit HgO . — Geruchlose, schiefrhombische Säulen. Schmelzp.: 115° (SCHULZ, B. 12, 22). In Wasser sehr leicht löslich. Sehr beständig: rauchende Salpetersäure, Königswasser, wässrige Chromsäure wirken nicht ein. Phosphorige Säure oxydirt zu Kakodyloxyd. Die Kakodylsäure ist einbasisch, ihre Salze sind in Wasser löslich und meist amorph.

Die Säure verbindet sich direkt mit Salzsäure zu $\text{As}(\text{CH}_3)_2\text{HO}_2 \cdot \text{HCl}$. Diese Verbindung krystallisirt in Blättern; sie wird durch Wasser in ihre Componenten gespalten. Erhitzen im Salzsäureströmung tritt Zersetzung ein: $\text{As}(\text{CH}_3)_2\text{HO}_2 \cdot \text{HCl} + 2\text{HCl} = \text{As}(\text{CH}_3)_2\text{Cl} + \text{CH}_3\text{Cl} + 2\text{H}_2\text{O}$. — $\text{As}(\text{CH}_3)_2\text{HO}_2 \cdot \text{HBr}$. Syrup, sehr unbeständig. — $\text{As}(\text{CH}_3)_2\text{HO}_2 \cdot \text{HCl} + \text{As}(\text{CH}_3)_2\text{F}_2$ (?). *Darstellung*. Durch Auflösen von Kakodylsäure in raucher Flußsäure. — Lange Prismen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (B., A. 46, 2). — Aus der alkoholischen Lösung der freien Säure wird durch alkoholische Kupferlösung ein chlorhaltiger, grüner Niederschlag gefällt. — $\text{Ag} \cdot \text{As}(\text{CH}_3)_2\text{O}_2$. Lange Nadeln, leicht löslich in Wasser; — $\text{Ag} \cdot \text{As}(\text{CH}_3)_2\text{O}_2 \cdot 2\text{As}(\text{CH}_3)_2\text{HO}_2$; — $\text{Ag} \cdot \text{As}(\text{CH}_3)_2\text{O}_2 \cdot \text{AgNO}_3$. Nadeln, leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol.

Schwefelwasserstoff reducirt eine wässrige Lösung der Kakodylsäure zu Kakodyl: $2\text{As}(\text{CH}_3)_2\text{HO}_2 + 3\text{H}_2\text{S} = \text{As}_2(\text{CH}_3)_4\text{S} + 2\text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$. Kakodylsäure Salze werden durch H_2S in thiokakodylsäure Salze verwandelt: $\text{As}(\text{CH}_3)_2\text{MeO}_2 + 2\text{H}_2\text{S} = \text{As}(\text{CH}_3)_2\text{MeS}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. Letztere erhält man gleichfalls bei der Einwirkung von Metall auf Kakodyldisulfid. Die freie Thiokakodylsäure (Sulfokakodylsäure) ist unbekannt (B., A. 46, 23). — $\text{Pb} \cdot \text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}_2$. Kleine farblose Schuppen. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol. — $\text{Sb} \cdot \text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}_2$. Hellgelbe, kurze Nadeln. — $\text{Bi} \cdot \text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}_2$. Gelbe Schuppen. — $\text{Cu}_2 \cdot \text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}_2$. Eigellbes, unlösliches Pulver. — $\text{Au} \cdot \text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}_2$. Gelbliches, unlösliches Pulver.

Phosphor wirkt auf Kakodylsäure unter Bildung von Kakodyltrichlorid: $\text{As}(\text{CH}_3)_2\text{HO}_2 + 2\text{PCl}_3 = \text{As}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}_3 + 2\text{POCl}_3 + \text{HCl}$. Das Trichlorid entsteht auch direkt aus dem Monochlorid und Chlor. Es krystallisirt aus Aether in Säulen, raucht an der Luft und zerfällt mit Wasser in HCl und Kakodylsäure und spaltet sich schon bei $40-50^\circ$ in monomethylchlorid und Chlormethyl. $\text{As}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}_3 = \text{As}(\text{CH}_3)\text{Cl}_2 + \text{CH}_3\text{Cl}$ (BAEYER, A. 107, 257).

monomethylchlorid $\text{As}(\text{CH}_3)\text{Cl}_2$ ist flüssig, siedet bei 133° , raucht nicht an der Luft und wird von Wasser nicht zersetzt. Es absorhirt bei -10° Chlor unter Bildung von krystallinirtem Tetrachlorid AsCl_4 , das aber schon bei 0° in CH_3Cl und AsCl_3 zerfällt (BAEYER, A. 107, 257).

Schwefelwasserstoff erzeugt aus dem Dichlorid Arsenmethylsulfid $\text{As}(\text{CH}_3)\text{S}$. Das Sulfid krystallisirt aus Alkohol in Blättchen, die bei 110° schmelzen.

monomethyloxyd AsCH_3O erhält man aus dem Chlorid und Pottasche. Es krystallisirt aus CS_2 würfelförmig, schmilzt bei 95° , riecht nach Asa foetida und zersetzt sich beim Destilliren. Mit Wasserdämpfen verflüchtigt es sich etwas.

Das Oxyd verbindet sich mit HJ zum Jodür $\text{As}(\text{CH}_3)\text{J}_2$, welches auch aus Kakodyl und Jod entsteht. Es bildet gelbe Nadeln, die bei etwa 25° schmelzen.

monomethylsulfid $\text{As}(\text{CH}_3)\text{S}$. Blättchen oder kleine Säulen. Schmelzp.: 110° . Leicht löslich in Wasser, ziemlich löslich in Alkohol und Aether, sehr leicht in CS_2 .

Arsenmethylsäure $\text{AsCH}_3\text{O}(\text{OH})_2$ kann aus dem Chlorid mit überschüssigem Sioxyd oder aus dem Oxyd und HgO bereitet werden. In beiden Fällen erzeugt man mittelst Aetzbaryt das Barytsalz und erhält aus Letzterem und H_2SO_4 die freie Säure. Dieselbe krystallisirt aus Alkohol in grossen Blättern, die sich leicht in Wasser lösen. Sie ist eine starke zweibasische Säure, welche Kohlensäure austreibt.

$\text{AsCH}_3\text{O}_3\text{Ba} + 5 \text{H}_2\text{O}$ wird aus der wässrigen Lösung durch Alkohol in Nadeln gefällt. — Ag_2As . Kleine Krystalle.

Arsenäthylumjodür $\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{J}$. — *Bildung*. Aus $\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ und $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ (LANDOLT, A. 89, 331). — Arsen mit $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ auf 180° erhitzt, giebt rothe Nadeln von $\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{J}$. (CAHOUS, RICHE, A. 92, 364). — $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ wirkt auf Arsenzink oder Arsencadmium unter Bildung von Doppelsalzen $2\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{J} \cdot \text{ZnJ}_2$; $2\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{J} \cdot \text{CdJ}_2$ (CAHOUS, A. 200). Alle diese Doppelsalze scheiden beim Kochen mit Kalilauge öliges Jodür $\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ab. Durch Silberoxyd erhält man aus dem Jodür das stark kaustische Oxydhydrat $\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Cl} + 4 \text{H}_2\text{O}$. Zerfließliche Krystalle (L.). — $[\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Cl}]_2\text{PtCl}_2$. Kleine orangefarbene Krystalle; sehr schwer löslich in kaltem Wasser (LANDOLT, A. 92, 371). — $\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{J}$. Zerfließlich (L.). — $\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{J}$. Lange Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, löslich in Aether (L.). — $\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{J}_3$. Braune Nadeln (C., A. 122, 215). — $\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{J}$. Krystalle (aus Alkohol). — $\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{J} \cdot \text{CdJ}_2$. Prismatische Nadeln. — $\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{J} \cdot \text{AsJ}_3$. Braune Tafeln oder dünne, röthliche Nadeln (C.). — $\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_4 \cdot \text{HSO}_4$. Körnige Krystalle, leicht löslich in Wasser und Alkohol (L.).

Bromäthyltriäthylarsoniumbromür $\text{C}_8\text{H}_{19}\text{AsBr}_2 = (\text{CH}_3\text{BrCH}_2)_3\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Br}$. — *Bildung*. Aus Aethylenbromid $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$ und $\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ bei 50° (HOFMANN, A. Sp. 1, 10). — Rhombendodekaeder, äusserst leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol, reichlich in siedendem. Geht durch überschüssiges $\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ in die Diarsinbase $\text{As}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_6\text{Br}_2$ über. Ebenso entstehen durch NH_3 u. s. w. gemischte, zweisäurige Bromide. Beim Behandeln mit Silbersalzen entstehen Salze der gebromten Base $\text{C}_8\text{H}_{19}\text{Br} \cdot \text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{OH}$. Durch Ag_2O werden aber beide Bromatome eliminirt unter Bildung der Viarsinbase $\text{C}_8\text{H}_{19}\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{OH}$. [Die analoge (gebromte) Phosphinbase geht bei gleicher Behandlung in die Oxyäthylbase $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH}) \cdot \text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{OH}$ über].

$[\text{C}_8\text{H}_{19}\text{Br} \cdot \text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}]_2 \cdot \text{PtCl}_4$. Nadeln, selbst in siedendem Wasser schwer löslich.

Arsentriäthyl $\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$. — *Bildung*. Aus AsCl_3 und $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (HOFMANN, A. 103, 357). Bei der Einwirkung von Jodäthyl auf Arsennatrium entstehen Arsendiäthyl und Arsentriäthyl. Destillirt man hierauf, so geht zunächst nur Arsentriäthyl über. Arsentriäthylumjodür mit festem Aetzkali destillirt, giebt leicht völlig reines Arsentriäthyl (LANDOLT, A. 89, 322).

Unangenehm riechende Flüssigkeit. Siedet nicht ganz unzersetzt bei 140° (bei 736 mm Spec. Gew. = 1,151 bei $16,7^\circ$). Raucht an der Luft, entzündet sich aber erst beim Erhitzen. Unlöslich in Wasser. Verbindet sich direkt mit Schwefel, Jod u. s. w. Reducirt nicht die Silberlösung [Unterschied von $\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$]. Es ist ein schwaches zweiwerthiges Radikal. — $\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{O} \cdot \text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}_2 \cdot \text{Hg}_2\text{Cl}_2$ (?) Nadeln, leicht löslich in Wasser (LANDOLT, A. 92, 370). — $\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Br}_2$. Zerfließlich (L.). — $\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{J}_2$. Gelber, flockiger Niederschlag. Schmelztp.: 160° ; Siedep.: 190° . Entsteht auch bei der Destillation der Verbindung $\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{J} \cdot \text{AsJ}_3$ (CAHOUS, RICHE, A. 92, 365). — $\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{S}$. Große Säulen, schmelzen etwas über 100° .

Arsentriäthyloxyd $\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{O}$ entsteht bei der Oxydation einer ätherischen Lösung von Arsentriäthyl an der Luft. — In Wasser nicht lösliches Oel; wird von verdünnter Salz- oder Schwefelsäure nicht aufgenommen. Mit HNO_3 verbindet es sich zu salpetersaurem Salz. Letzteres erhält man auch direkt aus Arsentriäthyl und HNO_3 , vom Spec. Gew. = 1,42.

$2\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \cdot \text{PtCl}_2$; $4\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \cdot \text{PtCl}_2$; $2\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \cdot \text{PdCl}_2$ (CAHOUS, GAL, Z. 1870, 10).

Arsendiäthyl $\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$. — *Bildung*. Aus Arsennatrium und Jodäthyl (LANDOLT, A. 89, 319). — Höchst unangenehm riechende, in Wasser unlösliche Flüssigkeit, die an der Luft entzündet. Siedep.: $185-190^\circ$; schwerer als Wasser. Reducirt Silber- und Quecksilberlösungen. Verbindet sich, entsprechend dem Kakodyl, direkt mit O, S, Br, J. — $\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{J}$. In Wasser unlösliches Oel, Siedep.: $228-232^\circ$; giebt bei der Destillation mit Zinkamalgam Arsendiäthyl (CAHOUS, RICHE). — $\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{HgO}$ (?). Bildet sich aus $\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ und HgCl_2 (LANDOLT, A. 92, 369). — Krystallpulver.

Arsendiäthylsäure (Aethylkakodylsäure) $\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}(\text{OH})$. — *Bildung*. Aus $\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ und HgO (LANDOLT, A. 92, 365). — Große Blättchen, in Wasser leicht löslich. Schmelztp.: 190° . Sehr beständig; wird von conc. HNO_3 oder Königswasser nicht angegriffen. Einbasische Säure. — $\text{Ba}(\text{As} \cdot \text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2)_2 \cdot \text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{HO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$. Krystallinisch, leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol.

Arsenäthyljodür $\text{AsC}_2\text{H}_5\text{J}$, entsteht aus dem Diäthyljodür und Jod: $\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{J} + \text{J}_2 = \text{AsC}_2\text{H}_5\text{J} + \text{C}_2\text{H}_5\text{J}$. Durch Ag_2O erhält man aus dem Jodid die Säure $\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}_2(\text{OH})$ (CAHOUS, A. 116, 367).

Gemischte Arsenalkyle. **Arsenmethyldiäthyl** $\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CH}_3$. — *Bildung.* Aus $\text{As}(\text{CH}_3)_3\text{J}$ und $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$. — Flüssig (CAHOUS, A. 122, 220).

Arsendimethyldiäthyljodür $\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{CH}_3)_2\text{J}$ entsteht leicht bei der Einwirkung von Jodäthyl auf Kakodyl: $\text{As}_2(\text{CH}_3)_4 + 2\text{C}_2\text{H}_5\text{J} = \text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{CH}_3)_2\text{J} + \text{As}(\text{CH}_3)_3\text{J}$ (CAHOUS, RICHE, A. 92, 363; CAHOUS, A. 122, 209). Ebenso, aber langsamer, wirkt Jodäthyl auf Kakodyl. — $\text{As}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$. Sehr zerfließliche Nadeln. — $[\text{As}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2\text{PtCl}_6$. Orangerothe Nadeln (C.). — $\text{As}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Br}$. Sehr zerfließlich. — $\text{As}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{J}$. Nadeln; — $\text{As}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{J}_2$. Braune, metallglänzende Prismen; wenig löslich in kaltem Alkohol (C.). — $\text{As}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NO}_2$. Zerfließliche Körner. — $[\text{As}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2\text{SO}_4$. Oktaeder, leicht löslich in Wasser und Alkohol (C.).

Arsendimethyläthyl $\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CH}_3)_2$ entsteht aus $\text{As}(\text{CH}_3)_3\text{J}$ und $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$. — Flüssig (CAHOUS).

Arsen und Propyljodür verbinden sich bei 180° zu $\text{As}(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{J} \cdot \text{AsJ}_3$. Die Verbindung zerfällt mit festem Kali destillirt, **Arsentripropyl** $\text{As}(\text{C}_3\text{H}_7)_3$ (CAHOUS, J. 1873, 519).

Arsendimethyldiisocamyljodür $\text{As}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_8\text{H}_{17})_2\text{J}$. — *Bildung.* Kakodyl und diisocamyl reagiren bei 180° : $\text{As}_2(\text{CH}_3)_4 + 2\text{C}_8\text{H}_{17}\text{J} = \text{As}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_8\text{H}_{17})_2\text{J} + \text{As}(\text{CH}_3)_3\text{J}$. Dünne Tafeln (CAHOUS, RICHE, A. 92, 364).

$\text{As}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_8\text{H}_{17})_2\text{Br}$ (CAHOUS, A. 122, 212).

B. Antimonmethyliumjodür $\text{Sb}(\text{CH}_3)_4\text{J}$ bildet sich beim Zusammenbringen von Antimontrimethyl mit Jodmethyl (LANDOLT, A. 84, 44). Das Jodür krystallisirt in sechseckigen, hexagonalen Tafeln. Es löst sich in 3,3 Thl. Wasser bei 23° . Mit Silberoxyd zerfällt es das freie

Antimonmethyliumhydrat $\text{Sb}(\text{CH}_3)_4(\text{OH})$, eine zerfließliche krystallinische Substanz, welche durchaus dem Ätzkali gleicht. Das Oxyd reagirt stark alkalisch, es macht die Haut schlüpfrig, zieht an der Luft Wasser und Kohlensäure an, fällt Metalloxyde, zerfällt Barvt. Mit Salzsäure bildet es Nebel; es sublimirt zum Theil unzersetzt; es neutralisirt die stärksten Säuren. Seine Salze krystallisiren und wirken nicht brechenbrechend. — $\text{Sb}(\text{CH}_3)_4\text{Cl}$. Hexagonale Krystalle, sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $[\text{Sb}(\text{CH}_3)_4]_2\text{PtCl}_6$. Orangegelbes Krystallpulver, sehr schwer löslich in Wasser unlöslich in Alkohol. — $\text{Sb}(\text{CH}_3)_4\text{Br}$. — $[\text{Sb}(\text{CH}_3)_4]_2\text{S}$. Amorphes, grünes Pulver; leicht löslich in Wasser und Alkohol. Oxydirt sich sehr rasch an der Luft. — $\text{Sb}(\text{CH}_3)_4\text{NO}_2$. Krystalle; sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — $[\text{Sb}(\text{CH}_3)_4]_2\text{SO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$. Krystalle; sehr leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol. Schmelzp.: 150° ; — $\text{Sb}(\text{CH}_3)_4\text{HSO}_4$. Vierseitige Tafeln, sehr leicht löslich in Wasser.

Zinkmethyl und Antimontrimethyljodür $\text{Sb}(\text{CH}_3)_3\text{J}$ geben bei der Destillation: **Antimonotetramethyl** $\text{Sb}(\text{CH}_3)_4$, Siedep.: $86-96^\circ$, und **Antimonpentamethyl** $\text{Sb}(\text{CH}_3)_5$, Siedep.: $96-100^\circ$. Beide sind in Wasser unlösliche, an der Luft nicht rauchende Flüssigkeiten (BUCKTON, J. 1860, 374).

Antimontrimethyl $\text{Sb}(\text{CH}_3)_3$. — *Darstellung.* Antimonnatrium (1 Thl. Na und 4 Thle. H_2O), mit dem gleichen Volumen Sand gemischt, wird mit Jodmethyl übergossen und nach beendeter Einwirkung destillirt. Es gehen CH_3J und $\text{Sb}(\text{CH}_3)_3$ über, die sich in der Vorlage zu $[\text{Sb}(\text{CH}_3)_4]\text{J}$ vereinigen. Das trockne Antimonmethyliumjodür destillirt man mit Antimonkalium (C.)-Ströme (LANDOLT, J. 1861, 569).

Zwiebelartig riechende Flüssigkeit. Siedep.: $80,6^\circ$; spec. Gew. = 1,523 bei 15° . In Wasser wenig löslich; oxydirt sich leicht an der Luft, entzündet sich aber nur bei Anwendung größerer Quantitäten. Im Chlorgase tritt Entzündung ein. Es reducirt Au, Ag und Ag aus ihren Lösungen. Verbindet sich direkt mit S, Cl u. s. w., genau wie ein zweiwerthiges Metall.

Das Oxyd $\text{Sb}(\text{CH}_3)_3\text{O}$ gewinnt man aus dem Sulfat und Aetzbaryt. Es krystallisirt leicht in Wasser und verbindet sich direkt mit H_2S und Säuren, aber nicht mit CO_2 .

$\text{Sb}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}_2$. Hexagonale, in kaltem Wasser schwer lösliche Krystalle. Entsteht auch aus Antimonchlorür und Quecksilbermethyl. $\text{SbCl}_3 + 2\text{Hg}(\text{CH}_3)_2 = \text{Sb}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}_2 + \text{Hg}(\text{CH}_3)\text{Cl} + \text{Hg}$ (BUCKTON, J. 1863, 470). — $\text{Sb}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}_2 \cdot \text{Sb}(\text{CH}_3)_3\text{O}$. Oktaeder, löslich in Wasser und Alkohol. — $\text{Sb}(\text{CH}_3)_3\text{Br}_2$. Isomorph mit der Chlorverbindung. — $\text{Sb}(\text{CH}_3)_3\text{Br}_2 \cdot \text{Sb}(\text{CH}_3)_3\text{O}$. Oktaeder, schwer löslich in Alkohol, leicht in Wasser. — $\text{Sb}(\text{CH}_3)_3\text{J}_2$. Feine Nadeln oder vierseitige Prismen. Entsteht auch beim Erhitzen von Antimon mit Jodmethyl auf 140°

(BUCKTON, J. 1860, 374). — $\text{Sb}(\text{CH}_3)_3\text{J}_2 \cdot \text{Sb}(\text{CH}_3)_3\text{O}$. Citronengelbe Oktaëder. — $\text{Sb}(\text{CH}_3)_3$ Schuppen, leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser. — $\text{Sb}(\text{CH}_3)_3(\text{NO}_3)_2$. Krystalle. $\text{Sb}(\text{CH}_3)_3\text{SO}_4$. Krystallinisch. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol.

Antimondimethylsulfid $[\text{Sb}(\text{CH}_3)_2]_2\text{S}_3$ entsteht, neben $\text{Sb}(\text{CH}_3)_3\text{S}$, beim Einleiten von H_2S in eine ätherische Lösung von Antimontriäthyl, welche an der Luft gestanden und sich oxydirt hat (LANDOLT, J. 1861, 571). — Gelb, unlöslich in Wasser und Alkohol, schwer löslich in Aether, leicht in Schwefelammonium. Schmilzt unter 100° .

Antimonäthylumjodür $\text{Sb}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{J} + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. — *Bildung.* Man erhitzt Antimontriäthyl mit Jodäthyl und Wasser auf 100° (LÖWIG, A. 97, 322).

Krystallisirt in hexagonalen Säulen. 100 Thl. Wasser lösen bei 20° 19,02 Thl. wasserfreies Salz. Silberoxyd bildet daraus die freie Base $\text{Sb}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{OH}$. Dieselbe ist ein stark kaustisches, dickes Oel, mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar, dem Aether in jeder Hinsicht vergleichbar. Schwefelwasserstoff verbindet sich direkt mit der Base ohne dass Schwefelantimon gebildet wird. Die Salze des Antimonäthylums krystallisiren sind aber meist zerfließlich.

$\text{Sb}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}$. Zerfließliche Nadeln. — $2\text{Sb}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl} \cdot 3\text{HgCl}_2$. Blätter, löslich in Wasser und Alkohol. — $4\text{Sb}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl} \cdot 3\text{HgCl}_2$. Pulver, schwer löslich in Wasser. — $2\text{Sb}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl} \cdot \text{PbCl}_2$. Gelbe Krystalle, ziemlich löslich in Wasser und Alkohol (BUCKTON, J. 1860, 373). — $\text{Sb}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 + x\text{H}_2\text{O}$. Nadeln — $2\text{Sb}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{J} \cdot 3\text{HgJ}_2$. Hexagonale Säulen, unlöslich in Wasser, schwer löslich in kochendem Alkohol. — $4\text{Sb}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{J} \cdot 3\text{HgJ}_2$. Krystalle, unlöslich in Wasser, schwer löslich in kochendem Alkohol. — $\text{Sb}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{J}_2$ (JÖRGENSEN, J. 1871, 770). — $\text{Sb}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{J}_2$. Zerfließliche, lange Nadeln. — $[\text{Sb}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]_2\text{SO}_4$. Außerst zerfließliche, kleine Krystalle. Oxalat $[\text{Sb}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]_2\text{C}_2\text{O}_4$. Krystallinisch.

Antimontriäthyl $\text{Sb}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$. — *Bildung.* Aus Antimonkalium und $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ (LÖWIG, SCHWEIZER, A. 75, 315); aus SbCl_3 und Zinkäthyl (HOFMANN, A. 103, 357); aus SbCl_3 und $\text{Hg}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$: $\text{SbCl}_3 + 3\text{Hg}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 = \text{Sb}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 + 3\text{HgC}_2\text{H}_5\text{Cl}$ (BUCKTON, J. 1863, 42). — *Darstellung.* Durch Destillation von $\text{Sb}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{J}_2$ mit Zink (BUCKTON, J. 1860, 373).

Zwiebelartig riechende, in Wasser unlösliche Flüssigkeit. Siedep.: $158,5^\circ$ bei 730 mm spec. Gew. = 1,3244 bei 16° . Entzündet sich an der Luft und verbrennt mit weißer Flamme. Sein Verhalten gleicht ganz dem eines starken zweiwerthigen Metalls. Mit rauchender Salzsäure entsteht Antimontriäthylchlorür und Wasserstoff.

Antimontriäthyloxyd $\text{Sb}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{O}$ kann aus dem Jodür mit Ag_2O , oder aus dem Sulfat mit Baryt dargestellt werden. Bei der Oxydation einer ätherischen Lösung von Antimontriäthyl an der Luft entsteht das freie Oxyd, neben der im Aether (Alkohol) unlöslichen, amorphen Verbindung $\text{Sb}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{O} \cdot \text{Sb}_2\text{O}_3$ (LÖWIG, A. 88, 323). — Antimontriäthyloxyd ist ein in Wasser leicht lösliches Oel. Es verbindet sich direkt mit Säuren und fällt Metalloxyde.

Salze: LÖWIG, SCHWEIZER; MERK, A. 97, 329; STRECKER, A. 105, 306. — $\text{Sb}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}$. Flüssig. Spec. Gew. = 1,540 bei 17° . Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. — $\text{Sb}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}_2 \cdot \text{Sb}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{O}$. *Darstellung:* Aus dem Oxyjodid und HgCl_2 (M.). — Strahlend zerfließliche Masse (M.). — $\text{Sb}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Br}_2$. Flüssig. Spec. Gew. = 1,953 bei 17° . Erstarrt bei -10° krystallinisch. — $\text{Sb}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{J}_2$. Entsteht auch beim Erhitzen von Antimon mit Jodäthyl auf 140° (BUCKTON). Nadeln. Schmelzp.: $70,5^\circ$. Löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. — $\text{Sb}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{J}_2 \cdot \text{Sb}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{O}$. *Darstellung:* Durch Behandeln des Jodürs mit NH_3 (M.) durch Zusammenbringen von Antimontriäthyljodür und Oxyd (ST.). — Oktaëder oder Tetraëder. — $\text{Sb}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{S}$. Silberglänzende, unangenehm riechende Krystallmasse. Lässt sich aus dem Oxyd und H_2S oder durch direkte Vereinigung von $\text{Sb}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ mit Schwefel darstellen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in kaltem Aether. — $\text{Sb}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{S} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3$. *Darstellung:* Durch Einleiten von H_2S in eine wässrige Lösung des basischen Oxydes $\text{Sb}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{O} \cdot \text{Sb}_2\text{O}_3$ oder aus $\text{Sb}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ und Sb_2S_3 (LÖWIG, A. 88, 324). — Hellgelbes, übelriechendes Pulver. — $\text{Sb}(\text{C}_2\text{H}_5)_3(\text{NO}_3)_2$. *Darstellung:* Durch Auflösen von $\text{Sb}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ in verdünnter Salpetersäure — Große, rhomboëdrique Krystalle. Schmelzp.: $62,5^\circ$. Leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol. — $\text{Sb}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{O} \cdot \text{HNO}_3$. *Darstellung:* Aus dem Oxyjodid und AgNO_3 (M.). — Rhomboëdrique Krystalle. — $\text{Sb}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{I}$ lässt sich am besten aus $\text{Sb}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{S}$ und CuSO_4 darstellen. Es krystallisirt und schmilzt bei 100° . Ziemlich löslich in Alkohol, außerst leicht in Wasser. — $2\text{Sb}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{O} \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$. *Bildung:* Aus dem Oxyjodür und Silbersulfat (M.). — Zerfließliche, gummiartige Masse.

Antimonpentaäthyl $\text{Sb}(\text{C}_2\text{H}_5)_5$, bei $160-170^\circ$ siedende Flüssigkeit, soll bei der Einwirkung von Zinkäthyl auf Antimontriäthyljodür entstehen (BUCKTON).

Gemischte Antimonalkyle. **Antimonmethyltriäthylumjodür** $\text{Sb}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{CH}_3\text{J}$. *Bildung.* Aus $\text{Sb}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ und CH_3J . — Rhombische Säulen, löslich in 2 Thle. Wasser bei 20° . Silberoxyd erzeugt die freie Base $\text{Sb}(\text{C}_2\text{H}_5)_3(\text{CH}_3)\text{OH}$, als ein dickes, stark kaustisches Oel, deren Salze krystallisiren (FRIEDLÄNDER, J. 1857, 423).

$\text{Sb}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}$. Kleine Nadeln. — $\text{Sb}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{J.HgJ}$. Kleine, rhombische Tafeln. — $2\text{Sb}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{J.3HgJ}_2$. Gelbe Nadeln, unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Aether. — $[\text{Sb}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2\text{SO}_4$. Aeusserst zerflüsslich; Schmelzp.: 100° . — Oxalat $\text{Sb}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$. Nadeln; ziemlich leicht löslich in Wasser. — Dioxalat $\text{Sb}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)_2$. Leicht lösliche Nadeln.

Antimontriisoamyl $\text{Sb}(\text{C}_5\text{H}_{11})_3$. — *Bildung*. Aus Antimonkalium und $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{J}$. — In der Luft rauchende, aber nicht selbstentzündliche Flüssigkeit. Spec. Gew. = 1,0587 (MOR, J. 1855, 590); = 1,1333 bei 17° (BERLÉ, A. 97, 316).

Das Oxyd ist eine bräunlichgelbe, sehr zähe, harzige Masse. Unlöslich in Wasser, löslich in absolutem Alkohol.

$\text{Sb}(\text{C}_5\text{H}_{11})_2\text{Cl}_2$. Zähflüssig. Löslich in Alkohol und Aether; wird aus der alkoholischen Lösung durch Wasser gefällt (B.). — $\text{Sb}(\text{C}_5\text{H}_{11})_2\text{Br}_2$ und $\text{Sb}(\text{C}_5\text{H}_{11})_2\text{J}_2$ sind ölig. — $\text{Sb}(\text{C}_5\text{H}_{11})_2\text{S}_2$ (?) (B.). — $\text{Sb}(\text{C}_5\text{H}_{11})_2(\text{NO}_3)_2$. Feine Krystalle; unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol (B.). — $\text{Sb}(\text{C}_5\text{H}_{11})_2\text{SO}_4$. Oelartig.

Antimondiiisoamyl $\text{Sb}(\text{C}_5\text{H}_{11})_3$ entsteht bei der Destillation von Antimontriisoamyl (B.). Flüssig, schwerer als Wasser. In allen Verhältnissen mischbar mit Alkohol und Aether; unlöslich in Wasser. Raucht nicht an der Luft, explodirt aber heftig im Sauerstoffgase. Die Salze sind amorph.

Wismuthtriäthyl $\text{Bi}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ (BREED, A. 82, 106). — *Bildung*. Aus Wismuth (durch Glühen von 5 Thln. Wismuth mit 4 Thln. Weinstein bereitet) und $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$. Ist unangenehm riechendes, in Wasser unlösliches Oel. Spec. Gew. = 1,82. Lässt sich nur mit Wasserdämpfen verflüchtigen. Beim Erhitzen für sich zersetzt es sich mit Sauerstoff. Raucht an der Luft und entzündet sich. Eine ätherische Wismuthäthyllösung zerfällt an der Luft $\text{Bi}(\text{HO})_3$ ab. Es verbindet sich direkt mit Cl, Br. Seine Verbindungen sind sehr unbeständig. — $\text{Bi}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{S.Bi}_2\text{S}_3$. Gelb, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Ammonium (DÜNHaupt).

Macht man eine warme, verdünnte, alkoholische Lösung von $\text{Bi}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ in eine eben so verdünnte Lösung von HgCl_2 , so wird Calomel gefällt. Giebt man aber umgekehrt das Calomel in die Wismuthtriäthyllösung, so krystallisirt beim Erkalten **Wismuthäthylchlorid** $\text{Bi}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ in Blättchen. $\text{Bi}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 + 2\text{HgCl}_2 = \text{Bi}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl} + 2\text{HgC}_2\text{H}_5\text{Cl}$ (DÜNHaupt, A. 92, 371). Aus diesem Chlorid gewinnt man mit KJ, das in goldgelben, rhombischen Blättchen krystallisirende Jodid $\text{BiC}_2\text{H}_5\text{J}_2$. Das Jodid giebt beim Zerlegen mit Kali das Oxyd $\text{BiC}_2\text{H}_5\text{O}$. Dies ist ein gelbes, amorphes Pulver, das sich an der Luft oxydirt. Es verbindet sich mit Säuren zu wenig beständigen Salzen.

$\text{BiC}_2\text{H}_5(\text{NO}_3)_2$. Strahlig-krystallinische Masse.

1. Erhitzt man **Wolfram** mit Jodmethyl auf 240° und destillirt hierauf, so geht **Wolframtetramethyljodür** $\text{Wo}(\text{CH}_3)_4\text{J}_2$ über. Dasselbe krystallisirt in Tafeln, schmilzt bei 10° und liefert mit Silberoxyd die Base $\text{Wo}(\text{CH}_3)_4\text{O}$, deren Salze amorph sind (MOR, J. 1858, 373; CAHOURS, A. 122, 70).

IX. Boralkyle.

(FRANKLAND, A. 124, 129.)

Durch Zinkalkyle wird den Borsäureäthern der Sauerstoff entzogen. Die Reaktion beruht auf einem Austausche des Alkoholrestes (OR) im Aether gegen das Alkyl der Zinkverbindung: $2\text{B}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3 + 3\text{Zn}(\text{CH}_3)_2 = 2\text{B}(\text{CH}_3)_3 + 3\text{Zn}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$. Die Boralkyle sind leicht flüchtige, in Wasser kaum lösliche Flüssigkeiten, die sich an der Luft entzündend und mit grüner Flamme verbrennen. Im Chlorgase verbrennen sie explosionsartig. Sie verbinden sich direkt mit Ammoniak zu krystallisirten Verbindungen, welche mit Säuren leicht wieder in ihre Bestandtheile zerfallen.

Trimethyl $\text{B}(\text{CH}_3)_3$. Gas, von unerträglich scharfem Geruch; spec. Gew. = 1,9108 bei 0° (= 1,9314). Wird bei 10° und einem Drucke von 3 Atmosphären flüssig.

$\text{B}(\text{CH}_3)_3\text{NH}_2$ kann aus Aether in Krystallen erhalten werden. Schmelzp.: 56° ; Siedep.: 110° .

Die alkalische Lösung absorhirt Bormethyl mit grosser Begierde. Die Lösung trocknet im Vacuum zu einem Gummi ein. Die entstandene Verbindung $\text{B}(\text{CH}_3)_3\text{K.OH}$ gewinnt man durch Zerlegen der NH_2 -Verbindung und alkoholischem Kali. Mit Natron, Kalk und Baryt erhält man Bormethyl ähnliche Verbindungen.

Boräthyl $B(C_2H_5)_3$. — *Darstellung.* Aus BCl_3 und Zinkäthyl (FRANKLAND, J. 1876, 468). — Scharf riechende Flüssigkeit; Siedep.: 95° ; spec. Gew. = 0,6961 bei 23° . Concentrirte Salzsäure wirkt beim Erwärmen langsam auf Boräthyl ein; es entweicht Aethan, entsteht wahrscheinlich $B(C_2H_5)_2Cl$.

$B(C_2H_5)_3NH_3$, flüssig.

Bei der Oxydation von Boräthyl an der Luft und dann in Sauerstoff entsteht Oxyd $B(C_2H_5)_3O_2$, als eine nicht ganz unzersetzt bei 125° siedende Flüssigkeit. zersetzt das Oxyd augenblicklich in Alkohol und Aethylborsäure $B(C_2H_5)(HO)_2$, welche krystallisirt, lässt sich leicht sublimiren, löst sich leicht in Wasser, reagirt aber nicht mit Basen.

Wirken 2 Mol. Zinkäthyl auf 1 Mol. Borsäureäther, so erhält man Diboräthylpentaäthylat $B(C_2H_5)_2(OC_2H_5)_3$ ($= 2B(OC_2H_5)_3 + Zn(C_2H_5)_2 - Zn$) (FRANKLAND, J. 1876, 468). Siedep.: 112° . Wird von Wasser in Aethylborsäure $B(C_2H_5)(OH)_2$, Borsäure und Alkohol zerlegt. — Zinkäthyl erzeugt damit

Diäthylborsäureäthylat $C_2H_5O-B(C_2H_5)_2$. Siedep.: $102-103^\circ$. Geht trocknen Sauerstoff in Aethylborsäurediäthylat $(C_2H_5O)_2B-C_2H_5$ über. Mit Wasser zerfällt Diäthylborsäureäthylat in Alkohol und Diäthylborsäure $HO-B(C_2H_5)_2$, eine unbeständige Verbindung, die an der Luft Sauerstoff absorbirt und dann unter Abspaltung von $C_2H_5O-B(C_2H_5)OH$ abscheidet. Dieser Körper $C_2H_5O-B(C_2H_5)_2$ fällt mit Wasser in Alkohol und Aethylborsäure.

X. Siliciumalkyle.

Durch Zink- oder Natriumalkyle kann den Kieselsäureäthern successive Sauerstoff entzogen werden. Auch hier, wie beim Boräthyl, beruht die Reaktion nicht auf einfacher Sauerstoffentziehung, sondern es tritt doppelte Umsetzung ein: $2Si(OC_2H_5)_4 + Zn(C_2H_5)_2 + Na_2 = 2Si(OCH_2)_3(C_2H_5) + 2CH_3ONa + Zn$. — Die sauerstofffreien Siliciumalkyle gewinnt man leichter aus Chlorsilicium und Zinkalkylen. Es sind indifferente Flüssigkeiten, den tertiären Grenzkohlenwasserstoffen direkt vergleichbar. In den $C(CH_3)_4$ und $Si(CH_3)_4$ kann man das Silicium als den Kohlenstoff substituierend betrachten.

1. Siliciummethyl $Si(CH_3)_4$. — *Bildung.* Man erhitzt Zinkmethyl mit Chlor auf 120° . — Bei $30-31^\circ$ siedende Flüssigkeit, leichter als Wasser (FRIEDEL, C. A. 136, 203).

2. Siliciumäthyl $Si(C_2H_5)_4$ ist das Endprodukt der Einwirkung von Zinkäthyl und Natrium auf Kieselsäureäther. Man erhält es leichter durch Erhitzen von Chlorosilicium $SiCl_4$ mit Zinkäthyl auf 160° (FRIEDEL, CRAFTS, A. 127, 31; 138, 19). — Bei 10° siedende, in Wasser unlösliche Flüssigkeit. Spec. Gew. = 0,8341 (bei 0°). Sehr beständig, unlöslich in concentrirter Schwefelsäure. Wird von concentrirter Kalilauge und Salpetersäure nicht angegriffen. Chlor wirkt darauf unter Bildung von HCl und Siliconchlorid. Chloräthyl entsteht hierbei nicht.

Silicononylchlorid $SiC_8H_{19}Cl$ ist eine bei 185° siedende Flüssigkeit. Bei Erhitzen mit Kaliumacetat und Alkohol auf 180° liefert sie das Acetat $SiC_8H_{19}O_2$, eine bei $208-214^\circ$ siedende Flüssigkeit, die durch Erhitzen mit alkoholischem Kalium auf 120° verseift wird. Man erhält so den Silicononylalkohol $SiC_8H_{19}OH$, eine bei 185° siedende, in Wasser unlösliche Flüssigkeit, welche mit Natrium Wasserstoff entwickelt.

Hexäthylsilicium $Si_2(C_2H_5)_6$. — *Bildung.* Aus Si_2J_6 und Zinkäthyl (FRIEDEL, LADENBURG, A. ch. [5] 19, 401). — Flüssig. — Siedep.: $250-253^\circ$; spec. Gew. = 0,8403 bei 20° .

Orthosilicopropionsäureäther $Si(C_2H_5)_4O_3$. — *Bildung.* Aus dem Chlorosilicium $Si(OC_2H_5)_3Cl$ (S. 135), Zinkäthyl und Natrium (FRIEDEL, LADENBURG, A. 15, 16). — Bequemer aus kieselsaurem Aethyl, Zinkäthyl und Natrium (LADENBURG, A. 16, 17). — Bei $158,5^\circ$ siedende Flüssigkeit; spec. Gew. = 0,9207 bei 0° . Concentrirte Kalilauge zerlegt den Aether beim Kochen heftig in Alkohol und Silicopropionsäure $Si(C_2H_5)_3OH$. $Si(C_2H_5)_4O_3 + 2H_2O = Si(C_2H_5)_3OH + 3C_2H_5O$. Chlorphosphor wirkt nach der Gleichung: $Si(C_2H_5)_4O_3 + PCl_5 = Si(C_2H_5)_3O_2Cl + POCl_3 + C_2H_5Cl$. Das entstandene Chlorosiliciumtrichlorid siedet bei $148-153^\circ$. — Orthosilicopropionsäureäther wird von concentrirter Salpetersäure momentan zersetzt. Säurechloride (namentlich Chlorbenzoyl C_6H_5OCl) wirken unter Bildung von Siliciumäthyltrichlorid $SiC_2H_5Cl_3$: $Si(C_2H_5)_4O_3 + 3C_6H_5OCl = SiC_2H_5Cl_3 + 3C_6H_5O_2C_2H_5$ (Benzoësäureäthylester).

iumäthyltrichlorid ist eine an der Luft rauchende, bei 100° siedende Flüssigkeit, durch Wasser heftig zersetzt wird in HCl und Silicopropionsäure.

propionsäure $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{O}_2\text{H}$ gewinnt man am bequemsten durch Erwärmen silicopropionäther mit wässrigem Jodwasserstoff: $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{O}_2 + 3\text{HJ} = \text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{HO}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Sie ist ein amorphes, der Kieselsäure ähnliches Pulver, unlöslich in Wasser und in kochender Sodalösung. Sie löst sich in conc. Kalilauge und wird daraus durch Kochen nur unvollständig niedergeschlagen. Erst beim Verdampfen zur Trockne erhält man unlösliche Silicopropionsäure. Dieselbe verglimmt beim Erhitzen.

dimethyldiäthyläther $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{O}_2$. — *Darstellung.* Wie Orthosilicopropionsäureäther, durch Erwärmen einer entsprechend größeren Menge von Zinkäthyl und Natrium. — Entsteht durch Einwirkung von $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}$ und $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (L., A. 164, 307).

15,8° siedende Flüssigkeit; spec. Gew. = 0,8752 bei 0°. In Wasser unlöslich, in alkoholischem Ammoniak nicht angegriffen. Conc. Schwefelsäure scheidet keine Silicopropionsäure ab. Conc. Kalilauge wirkt, selbst bei Siedehitze nur langsam ein, unter Bildung von Silicopropionsäure. Bei der Einwirkung von Säurechloriden wird je ein OC_2H_5 durch Chlor vertreten. —

Chloracetyl $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCl}$ entsteht bei 200°: $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{O}_2 + \text{C}_2\text{H}_5\text{OCl} = \text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{C}_2\text{H}_5 + \text{C}_2\text{H}_5\text{OCl} - \text{Siliciumdiäthylchlorhydrin}$, eine bei 146–148° siedende, an der Luft rauchende Flüssigkeit.

Dimethyldiäthyläther mit zwei Molek. Chlorbenzoyl $\text{C}_7\text{H}_5\text{OCl}$ auf 250° erhitzt, liefert Dimethyldiäthylchlorid $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Cl}_2$: $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{O}_2 + 2\text{C}_7\text{H}_5\text{OCl} = 2\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2\text{C}_2\text{H}_5 + \text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Cl}_2$. Dies ist eine an der Luft rauchende, bei 128–130° siedende Flüssigkeit, durch Wasser in HCl und Siliciumdiäthyloxyd $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ zerlegt wird.

Dimethyldiäthyloxyd entsteht auch bei der Oxydation von Siliciumäthyl. Man erhält es leichtesten beim Kochen von Siliciumdiäthyläther mit wässrigem Jodwasserstoff: $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{O}_2 + 2\text{HJ} = \text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} + 2\text{C}_2\text{H}_5\text{J} + \text{H}_2\text{O}$. Es bildet einen zähen, in Wasser unlöslichen Syrup, der über 360° unzersetzt siedet.

heptyläthyläther $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{O} = \text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{OC}_2\text{H}_5$. Bei 153° siedende, in Wasser unlösliche Flüssigkeit. Spec. Gew. = 0,8404 bei 0° (L., A. 164, 313). — Löslich in conc. Schwefelsäure. Wird von alkoholischem Ammoniak bei 250° nicht angegriffen. Conc. Kalilauge wirkt bei 180° ein: $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{O} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OCl} = \text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl} + \text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{C}_2\text{H}_5$. **heptylchlorid** $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}$ ist eine bei 143,5° siedende, an der Luft rauchende Flüssigkeit. Spec. Gew. = 0,9249 bei 0°. Wasser wirkt darauf langsam, alkoholisches Ammoniak sofort ein. Zersetzt man das Chlorid durch verdünntes, nicht überschüssiges, Ammoniak unter Abkühlen, so erhält man Triäthylsilicol.

Triäthylsilicol $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_3(\text{OH})$. Stark campherig riechende Flüssigkeit. Siedep.: 127°. Spec. Gew. = 0,8709 bei 0°. Verhält sich wie ein Alkohol. Entwickelt mit Natrium Wasserstoff. Leitet man in die ätherische Lösung der Natriumverbindung trockne Kohlensäure, so scheidet sich amorphes silicoheptylkohlensaures Natron $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{CO}_2\text{Na}$ ab. Das Salz ist sehr unbeständig, zerfließt an der Luft und hinterlässt beim Glühen ein Pulver, aber kein Silicol: $2\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{CO}_2\text{Na} = \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2 + \text{Si}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_6\text{O}$.

Oxydationsmittel (CrO_3 , KMnO_4) sind ohne Wirkung auf Triäthylsilicol. Rauchende Salpetersäure bildet beim Erwärmen Silicopropionsäure: $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_3(\text{OH}) + \text{SO}_3 = \text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{O}_2 + 2\text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}_2$. Beim Erhitzen mit HJ (Siedep.: 127°) auf 200°, entsteht Dimethyldiäthyloxyd: $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{OH} = \text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} + \text{C}_2\text{H}_5$.

saures Triäthylsilicol (Silicoheptylessigäther) $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_3(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2)$ entsteht durch Erwärmen von Silicoheptyläthyläther mit Essigsäureanhydrid auf 250°. — Aetherisch. Siedep.: 168°; spec. Gew. = 0,9039 bei 0°. Beim Kochen mit Wasser zerfällt es in Silicol und Essigsäure. — Entsteht Triäthylsilicol (Darstellungsmethode desselben).

heptyloxyd $\text{Si}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_6\text{O}$ bildet sich bei der Einwirkung von P_2O_5 auf Triäthylsilicol. — durch Fällen der Lösung von Silicoheptyläthyläther in kalter, conc. Kalilauge mit Wasser: $2\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{OH} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Si}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_6\text{O} + 2\text{C}_2\text{H}_5\text{HSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$; — durch Erhitzen von Silicoheptyläthyläther mit HJ (Siedep.: 127°): $2\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{OH} + 2\text{HJ} = \text{Si}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_6\text{O} + 2\text{C}_2\text{H}_5\text{J} + \text{H}_2\text{O}$; — aus Silicoheptylchlorid $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}$ und Kalilauge. Dimethyldiäthyloxyd entsteht als Nebenprodukt bei der Bereitung von Siliciumäthyl, und bei der Einwirkung von Zinkäthyl auf $\text{Si}_2\text{Cl}_6\text{O}$ (FRIEDEL, LADENBURG, A. 117, 363). — Bei 107° siedende Flüssigkeit; spec. Gew. = 0,8590 bei 0° (L., A. 164, 326). — Löst sich in conc. Schwefelsäure und wird daraus durch Wasser unverändert ausgefällt, wenn jede Vermiedung nicht möglich ist. Im anderen Falle entsteht Triäthylsilicol.

heptylhydrür $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{H}$ erhält man, neben Siliciumäthyl, bei der endlichen Destillation des Kieselsäureäthers mit $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ und Na (L., A. 164, 327). — Bei 107° siedende Flüssigkeit; spec. Gew. = 0,7510 bei 0°. In Wasser und conc. H_2SO_4 unlöslich.

Rauchende Salpetersäure wirkt explosionsartig ein. Rauchende Schwefelsäure leicht zu Silicoheptyloxyd: $2\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{H} + 2\text{SO}_3 = \text{Si}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_6\text{O} + 2\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ reagiert lebhaft auf Silicoheptylhydrür und liefert HBr und Silicoheptyl $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Br}$, eine bei 161° siedende Flüssigkeit, welcher durch Soda oder Aetzkalk leicht das Brom entzogen wird, unter Bildung von Silicoheptyloxyd.

Siliciumtriäthylat, dreibasischer Silicium-Ameisensäureäther $\text{SiH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ — *Bildung*. Aus Siliciumchloroform SiHCl_3 und absolutem Alkohol. — Bei 134° Flüssigkeit. Wird von Wasser langsam, von Ammoniak oder Aetzkali unter Wasserstoffentwicklung zersetzt. Natrium zersetzt den Aether beim Erwärmen tativ nach der Gleichung: $4\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{HO} = \text{SiH}_4 + 3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$. (Reindarstellung SiH_4 . FRIEDEL, LADENBURG, A. 143, 123).

3. Gemischte Silicoderivate (LADENBURG, A. 173, 143).

Orthosilicoessigäther $\text{SiCH}_3(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$. — *Bildung*. Kieselsäureäther, Zinn und Natrium werden allmählich auf 120 bis 300° erhitzt, indem jedesmal nach niedrigem Erhitzen die gebildeten Gase ausgelassen werden. $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4 + \text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 = \text{SiCH}_3(\text{OC}_2\text{H}_5)_3 + \text{ZnCH}_3(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$. — In Wasser unlösliche Flüssigkeit. Siedep.: 14° spec. Gew. = $0,9283$ bei 0° . Durch Ammoniak oder Erwärmen mit HJ (Siedep.: 1°) der Aether zersetzt unter Bildung von Silicoessigsäure (Methylsiliconsäure) $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$. Diese stellt ein amorphes, in Wasser unlösliches Pulver dar, das beim Erhitzen mit Hinterlassung von SiO_2 .

Orthosilicopropionsaures Methyl $\text{SiC}_2\text{H}_5(\text{OCH}_3)_3$ erhält man aus Kieselsäure, Methyl, Zinkäthyl und Natrium: $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4 + \text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 = \text{SiC}_2\text{H}_5(\text{OCH}_3)_3 + \text{ZnC}_2\text{H}_5\text{OCH}_3$. — Bei 125 – 126° siedende Flüssigkeit; spec. Gew. = $0,9747$ bei 0° . Jodwasser (Siedep.: 127°) wirkt heftig ein unter Abscheidung von Silicopropionsäure $\text{C}_2\text{H}_5\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$.

XI. Alkoholbasen.

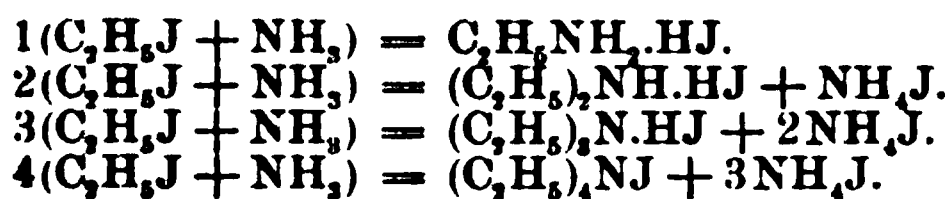


Ersetzt man im Ammoniak den Wasserstoff durch Alkoholradikale, so erhält man Körper, welche dem Ammoniak direkt vergleichbar sind. Es sind flüchtige, basische Körper von ammoniakartigem Geruche, die sich mit Säuren zu Salzen vereinigen. Aus diesen Salzen werden die Alkoholbasen durch nicht flüchtige, starke Basen (Aetzkali) wieder in Freiheit gesetzt. Die Anfangsglieder dieser Reihe sind bei niedriger Temperatur gasförmig, in Wasser leicht löslich; bei den kohlenstoffreicheren nimmt die Löslichkeit in Wasser fortwährend ab. Ist ein Wasserstoffatom im Ammoniak durch ein Alkyl vertreten, so bezeichnet man den Körper als Amidbase. Sind zwei Alkyle an die Stelle von Wasserstoff getreten, so erhält man eine Imidbase NR_2H . Ist endlich aller Wasserstoff im Ammoniak ersetzt, so entstehen die Nitrilbasen NR_3 . Die Nitrilbasen verbinden sich direkt mit Alkyljodüren. Das Alkyljodür NR_3J wird aber durch Aetzkali nicht mehr zerlegt. Behandelt man es mit Silberoxyd, so wird das Jod gegen Hydroxyl ausgewechselt, und es entsteht die Ammoniumbase $\text{NR}_3(\text{OH})$, ein stark kaustischer, in Wasser leicht löslicher, gasförmiger Körper (oder etwa wie Kalilauge riechend), welcher sich ganz wie Aetzkali verhält. Alle Ammoniumbasen sind nicht unzersetzt flüchtig. Bei der Einwirkung von Alkyljodüren gehen sie wieder in das Jodür der Ammoniumbase über: $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3(\text{OH}) + \text{C}_2\text{H}_5\text{J} = \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{J} + \text{C}_2\text{H}_5(\text{OH})$.

Die Alkoholbasen entstehen: 1) beim Kochen der Cyansäure- oder Cyanursäure mit Aetzkali (WÜRTZ): $\text{C}_2\text{H}_5\text{N.CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2 + \text{CO}_2$; — 2) bei der Einwirkung von Ammoniak auf Alkyljodüre oder überhaupt Äther unorganischer Säuren (HOFMANN): $\text{C}_2\text{H}_5\text{J} + \text{NH}_3 = \text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2 + \text{HJ}$; — 3) bei der Reduktion von Nitroalkylen mit Zinn und Salzsäure (MEYER): $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2 + 6\text{H} = \text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$; — 4) aus Säurenitrilen (Nitrilen) mit Zink und Schwefelsäure (MENDIS, A. 121, 129): $\text{CH}_3\text{CN} + 4\text{H} = \text{CH}_3\text{NH}_2$. — Von diesen Reaktionen eignet sich nur die HOFMANN'sche zur Darstellung anderer Basen als der Amidbasen. Beim Digeriren einer Amidbase mit Alkyljodür entsteht das Salz einer Imidbase: $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2 + \text{C}_2\text{H}_5\text{J} = (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH.HJ}$. Zerlegt das Jodür durch Kalk oder Kali und lässt auf die freie Imidbase wirken, so zerfällt das Salz in Alkyljodür und Ammoniak. Man erhält das Jodür einer Nitrilbase: $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N.HJ}$. Die durch Aetzkali in Freiheit gesetzte Nitrilbase verbindet sich mit dem Alkyljodür zum Jodür einer Ammoniumbase: $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N} + \text{C}_2\text{H}_5\text{J} = (\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N.J}$.

In Wahrheit verläuft die HOFMANN'sche Reaktion meist nicht so einfach. Wenn man ein Alkyljodür mit Ammoniak, so entstehen alle 4 Alkoholbasen gleichzeitig:

größtentheils die eine oder andere Base vor. Die Mengenverhältnisse des Alkyl- und Ammoniaks sind hierbei ohne Einfluss: die Reaktion hängt nur von der Natur des Alkyljodürs ab. Man hat



Bei Anwendung von Jodäthyl verläuft die Reaktion wesentlich nach der ersten Gleichung, mit Jodmethyl hauptsächlich nach der vierten.

Wie man sieht, ist den Jodüren der Alkoholbasen stets mehr oder weniger Jodammonium beigemengt. Durch Alkohol kann das Letztere abgeschieden werden, denn diese der Alkoholbasen sind — zum Unterschiede von den Ammoniumsalzen — meist in Alkohol löslich.

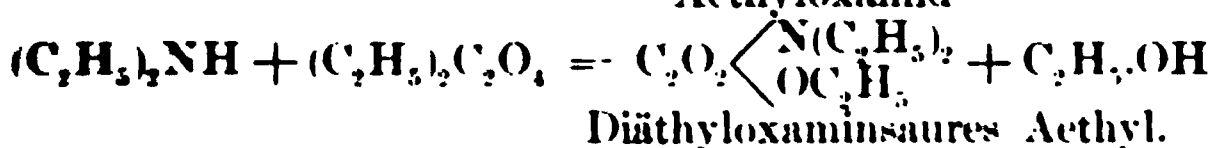
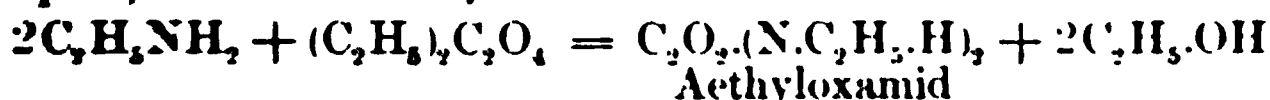
Die Jodüre der Isoalkohole bilden Amid-, Imid- und Nitrilbasen, aber keine Ammoniumbasen. Die Jodüre der secundären Alkohole liefern bereits die Nitrilbasen sehr schwer, und die Jodüre tertiärer Alkohole setzen sich mit Ammoniak überhaupt nicht um. Das Ammoniak spaltet nämlich diese Jodüre in HJ und Kohlenwasserstoff C_2H_6 (HOFMANN, B. 7, 513; REYMAN, B. 7, 1290).

Die Schwefelsäureäther setzen sich leicht mit NH_3 und Alkoholbasen um. Wendet man überschüssige Base an, so entsteht nur ein ätherschwefelsaures Salz einer Alkoholbase von höherer Ordnung. $(CH_3)_2SO_4 + C_2H_5.NH_2 = [N(CH_3)(C_2H_5)H].SO_4.CH_3$. — Ist Aether im Ueberschuss, so entstehen mehrere ätherschwefelsaure Salze von höherer Ordnung, besonders von Ammoniumbasen. $2(CH_3)_2SO_4 + NH(C_2H_5)_2 = (CH_3)_4C_2H_5SO_4.CH_3 + N(C_2H_5)_2H_2SO_4.CH_3$.

Verdünnt man die Schwefelsäureäther vorher mit Benzol, so bilden sich flüssige Reaktionsprodukte von Benzol an ätherschwefelsaure Alkoholbasen, die im Vacuum, H_2SO_4 , das Benzol nicht verlieren. Die ätherschwefelsauren Salze der Ammoniumbasen bilden übrigens keine solchen Verbindungen (CLAESON, LUNDVALL, B. 13, 1701). Für die Reindarstellung der Basen benutzt man folgende Methoden. Das Verfahren von WÜRTZ eignet sich zur Bereitung von Amidbasen. Obgleich theoretisch keine Ammoniumbasen bei dieser Reaktion auftreten sollten, so haben doch Versuche (in der Reihe — SILVA, B. 8, 363) gezeigt, dass hierbei auch Imidbasen und sogar kleine Mengen der Nitrilbasen entstehen. Es rührt dies von einem Gehalt an cyansaurem Kalium in KCN her. Jenes Salz zerfällt zum Theil in K_2CO_3 und Ammoniak, welches mit den Jodiden in Wechselwirkung tritt. Das Ammoniak wirkt aber auch auf schwefelsaure Salze ein. Bei der Destillation von $(CH_3)_2SO_4.K$ mit kohlensaurem Ammoniak entstehen $N(CH_3)_3$ und wenig $N(C_2H_5)H_2$. Mit äthylschwefelsaurem Salz erhält man wesentlich Aethylamin und daneben auch höher substituirte Basen (SCHMIDT, 728).

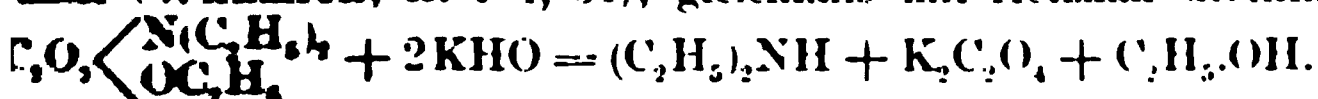
Durch anhaltendes Behandeln der Basen mit Alkyljodüren entstehen schließlich nur die Ammoniumbasen, und diese Endprodukte der Reaktion können daher (bei primären Alkoholen) leicht rein erhalten werden. Durch trockne Destillation der Jodüre der freien Ammoniumbasen gewinnt man die Nitrilbasen im Zustande völliger Reinheit. Es bietet demnach nur die Abscheidung der Imidbasen besondere Schwierigkeiten. Von allgemeiner Anwendbarkeit ist hier das HOFMANN'sche Verfahren (J. 1862, 107) zur Trennung der Basen.

Das Produkt der Einwirkung von (alkoholischem) Ammoniak auf das Alkyljodür wird mit Aetzkali destillirt. Hierdurch bleibt die Ammoniumbase im Rückstande, während die leichteren Basen überdestilliren. Zum gut gekühlten Destillat lässt man Oxaläther (C_2O_4) tropfen, welcher nur auf die Amid- und Imidbase einwirkt:



Durch Digeriren in geschlossenen Gefäßen lässt sich die Reaktion beschleunigen. Wird die freie Nitrilbase abdestillirt und der Rückstand, nach dem Abkühlen, gewonnen, so erhält man festes Aethyloxamid, das man aus heissem Wasser umkrystallisirt.

Man erhält festes Aethyloxamid, das man aus heissem Wasser umkrystallisirt und dann mit Kali destillirt: $C_2O_4.(N.C_2H_5.H)_2 + 2KHO = 2C_2H_5NH_2 + K_2C_2O_4$. Der abdestillirte flüssige Diäthyloxaminsäureäther wird rektificirt und dann, nach dem Waschen mit Wasser (WALLACH, A. 184, 64), gleichfalls mit Aetzkali destillirt (HOFMANN, B. 3, 107).



In einzelnen Fällen (z. B. bei Aethylamin) kann Pikrinsäure zur Trennung benutzt werden. — Das Verhalten der flüchtigen Basen gegen salpetrige Säure lässt eine Reindarstellung der Imid- und Nitrilbasen unter Verlust der Amidbase.

Die Nitrilbasen bilden mit Ferrocyanwasserstoffsäure schwer lösliche Salze. Sie werden daher aus saurer Lösung durch gelbes Blutlaugensalz gefällt (Trennung der Nitrilbasen von den übrigen. FISCHER, A. 190, 185).

Diagnose einer Base. Da der Wasserstoff im Ammoniak durch die verschiedensten Alkoholradikale vertreten werden kann, so ergibt sich daraus eine außerordentlich große Zahl von Isomeren. So entsprechen bereits der Formel C_3H_9N nicht weniger 4 Körper:

| | | | |
|---------------|------------------|----------------------|----------------------|
| $(CH_3)_3N$ | $CH_3(C_2H_5)NH$ | $(CH_3CH_2CH_2)NH_2$ | $(CH_3)_2CHCH_2NH_2$ |
| Trimethylamin | Methyläthylamin | Propylamin | Isopropylamin |

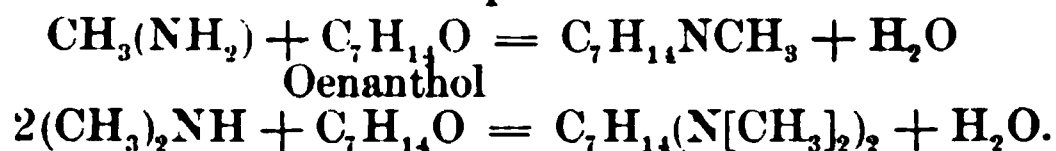
Die Constitution dieser Basen ist ermittelt, sobald der Gehalt an typischem Wasserstoff in denselben bekannt ist. Ist der Körper eine Nitrilbase, so kommt ihm die Formel C_3H_9N zu, für eine Imidbase ergibt sich die zweite Formel, und nur bei einer C_3H_9N sind wir im Zweifel, ob wir es mit Normal- oder Isopropylamin zu thun haben.

Die Amidbasen werden an folgenden Reaktionen erkannt: 1) man löst ein Gramm der Base in Alkohol, fügt alkoholische Aetzkalklösung und dann einige Tropfen Chloroform hinzu. Beim Erwärmen tritt der heftige Geruch des Isonitrils auf (MANN, B. 3, 767): $CH_3NH_2 + CHCl_3 + 3KHO = CH_3NC + 3KCl + 3H_2O$. — 2) Benzoyl wirkt nur auf Amidbasen. Es entstehen indifferente, in Wasser unlösliche, in Alkohol lösliche, substituierte Benzamide: $CH_3NH_2 + C_7H_5O.Cl = CH_3N(C_7H_5O)$ (HOFMANN B., 5, 716).

Nur die Aminbasen lassen sich in Senföle überführen. Man löst ein Gramm der Basen in Alkohol, giebt gleichviel CS_2 hinzu und verdampft einen Theil des Alkohols. Es entsteht das Salz einer Sulfocarbaminsäure. Die rückständige Flüssigkeit wird mit nicht zu viel (H. B. 8, 108) einer wässrigen Sublimatlösung erwärmt, der charakteristische Geruch der Senföle auftritt (HOFMANN, B. 3, 768; 8, 107; Senföle).

Noch empfindlicher wird die Reaktion, wenn man statt Sublimat Eisensulfatlösung benutzt (WEITH, B. 8, 461), weil dann die Entschwefelung des gebildeten Salzes durch überschüssigen Sublimat vermieden wird.

Amid- und Imidbasen reagiren schon bei gewöhnlicher Temperatur auf, indem unter Wasseraustritt indifferente Körper entstehen:



Die gleiche Menge Aldehyd (Oenanthol) braucht daher zwei Moleküle einer Base und nur ein Molekül einer Amidbase zur Abscheidung von je 1 Mol. Wasser. Der Gehalt des typischen Wasserstoffes in der Base lässt sich sehr einfach durch Titriren ermitteln. Man löst eine gewogene Menge der Base in Benzol C_6H_6 und lässt aus einer Bürette eine Normallösung von Oenanthol in Benzol hinzutropfen, so lange noch eine Abscheidung von Wassertropfen erfolgt (SCHIFF, A. 159, 158).

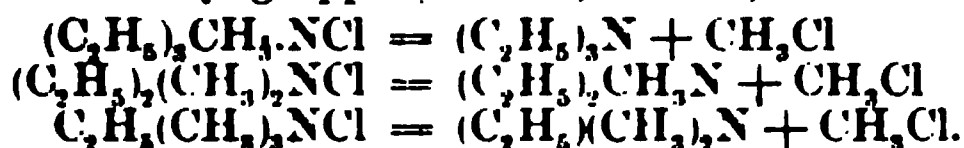
Salpetrige Säure wirkt nur auf Amid- und Imidbasen leicht ein. Sie werden dadurch zerstört, indem zunächst ein Zerfallen der Base in Alkohol und Ammoniak eintritt. $CH_3NH_2 + H_2O = CH_3OH + NH_3$. Dann wirkt die salpetrige Säure secundär ein: es bilden sich Salpetrigäther, während das Ammoniak in Stickwasser zerlegt wird. In den Imidbasen tritt eine Substitution des H durch NO ein, man erhält Nitrosoderivate (GEUTHER, A. 128, 151): $(C_2H_5)_2NH + HNO_2 = (C_2H_5)_2NNO + H_2O$. Das Nitrosodiäthylin ist ein indifferenter, flüssiger, flüchtiger Körper, der beim Kochen mit conc. Salzsäure Diäthylamin regeneriert. $(C_2H_5)_2NNO + HCl = (C_2H_5)_2NH + NOCl$. Hieraus ergibt sich folgende Trennungsmethode der Basen (HEINTZ, A. 319): Das Gemenge der flüchtigen Basen wird an Salzsäure gebunden und die conc. Lösung der Hydrochloride mit einer conc. Lösung von Kaliumnitrit destillirt. Das Nitrosodiäthylin über, das man, wie angegeben, auf Diäthylamin verarbeitet, liefert beim Kochen mit Aetzkali reines Triäthylamin.

Ein Verfahren von allgemeinsten Anwendbarkeit zur Bestimmung der Summenformel im Ammoniak besteht in dem Behandeln der Basen mit Jodmethyl, welche als Jodäthyl einwirken (HOFMANN). Man digerirt gleiche Moleküle der Base mit Jodmethyl, zerlegt das gebildete Jodür durch Aetzkali, lässt auf das Produkt wieder Jodmethyl einwirken und das so fort, bis man ein durch Kali nicht mehr zerlegbares Salz erhält. Hat man in dieser Weise dreimal Methyl einführen können, so ist eine Amidbase vor u. s. w. Bei Basen mit höchstens 3 Atomen Kohlenstoff ist

Constitution derselben erschlossen (s. S. 163). Bei den höheren Homologen wächst nämlich die Zahl der Isomeren und damit die Schwierigkeit der Erforschung ihrer Constitution. So giebt es 8 Basen $C_4H_{11}N$: 1 Nitrilbase, 3 Imid- und 4 Amidbasen. Nach der Bestimmung des typischen Wasserstoffes in denselben bleibt noch die Ermittlung der Natur des Alkyls übrig. Es fehlt zur Zeit an einer allgemeinen Methode, welche es gestattet, die Radikale einzeln zu isoliren. Vielleicht eignet sich zu diesem Zweck der Jodwassertoff. BERTHELOT (*J.* 1867, 347) erhielt beim Erhitzen von Methyläthylamin mit überschüssiger Jodwasserstofflösung (spec. Gew. = 2,0) auf 280° Aethan oder Aethan, neben Ammoniak. Augenscheinlich verläuft die Reaktion in zwei Stufen: 1) $CH_3NH_2 + HJ = CH_3J + NH_3$; — 2) $CH_3J + HJ = CH_4 + J_2$. — Für die Darstellung der Amidbasen eignet sich salpetrige Säure (siehe oben). — In hoher Temperatur zersetzen sich nicht bloß die Haloïdsalze der Ammonium-, sondern auch die der höheren Basen (HOFMANN, *J.* 1860, 343):



Die Haloïdsalze gemischter, methylhaltiger Ammoniumbasen verlieren bei der trocknen Destillation eine Methylgruppe (LOSSEN, *A.* 181, 377):



Die freien, äthylhaltigen Ammoniumbasen scheiden dagegen eine Aethylgruppe ab (HOFMANN):



Die Jodide der Ammoniumbasen verbinden sich direkt mit Jod zu Tri- und Pentajodiden (WELTZEN, *A.* 86, 202; 91, 33).

1 Methylamin CH_3NH_2 . — Vorkommen. Im rohen Holzgeist (COMMAILLE, *J.* 1873, 36), neben Di- und Trimethylamin (VINCENT, *A. ch.* [5] 1, 444), im thierischen Oele nach trockner Destillation der Knochen bereitet. ANDERSON, *A.* 88, 44; — in der Ringelake (TOLLENS, *Z.* 1866, 516); — in Kraut von *Mercurialis annua* oder *M. perennis* (REICHARDT, *J.* 1863, 457; *Z.* 1868, 734. — SCHMIDT, *A.* 193, 73).

Bildung. Aus Blausäure, Zink und Schwefelsäure (MENDUS), oder beim Ueberleiten von wasserfreier Blausäure und Wasserstoff über Platinschwarz, das auf 110° erhitzt wird (DEBES, *A.* 128, 200); — beim Erhitzen von Holzgeist mit Salmiak auf 300° (BERTHELOT, *J.* 1852, 551). Erhitzt man Salmiak mit der 6fachen Menge Holzgeist auf 285° , entstehen Trimethylamin und Tetramethylammonchlorür (WEITH, *B. S.* 458). Noch leichter erfolgt die Reaktion, wenn dem Gemenge etwas Salzsäure zugesetzt wird (GIRARD, *W.* [121]. — Beim Erhitzen von Morphin, Codein, Narcotin, Kreatin, Sarkosin mit festem Alkali, oder von Glycin (Amidoessigsäure) mit Baryumoxyd: $NH_2CH_2CO_2H = NH_2CH_2CO_2$. — Bei der Einwirkung von Chlor auf Caffein oder Theobromin. — **Darstellung.** aus Chlorpikrin (GEISSE, *A.* 128, 282) mit Zinn und Salzsäure (WALLACH, *A.* 184, 51); durch Erhitzen von Cyan- oder cyanursaurem Methyl mit Kali (WÜRTZ, *A.* 71, 330; 76, 318; aus isopropylsaurem Methyl und Ammoniak (LEA, *J.* 1862, 327).

Stark ammoniakalisch riechendes Gas, wird etwas unter 0° flüssig. Leicht entzündlich, brennt mit gelber Flamme. Entzündet man eine wässrige Lösung von Methylamin, so bleibt der Rückstand Blausäure (TOLLENS, *Z.* 1866, 516). 1 Vol. Wasser löst bei 12.5° 100 Vol. und bei 25° 959 Vol. Methylamin. Diese Lösung reagirt wie Ammoniaklösung: sie bildet mit Salzsäure Nebel, sie fällt die Lösungen der Metallsalze, bildet mit salzsaurem Platinchlorid ein dem Platinsalmiak analoges Doppelsalz, verbindet sich mit Kupferchlorür zu einer grünen Verbindung ($PtCl_2 \cdot 2CH_3NH_2$, — dem „grünen Salz“ von LEA entsprechend). — Verhalten des Methylamins: LEA, *J.* 1862, 327. Die Salze des Methylamins sind meist sehr löslich in Wasser und auch löslich in Alkohol.

Salze: WÜRTZ, *A.* 76, 320. $CH_3NH_2.HCl$. Große, zerfließliche Blätter. — $(CH_3NH_2)_2PtCl_4$. Goldgelbe hexagonale Tafeln. 100 Thle. Wasser lösen bei 13.5° 1,97–2,14 Thle. ähnlich in absolutem Alkohol und Aether (SCHMIDT). — $CH_3NH_2.HCl.AuCl_4 + H_2O$. Säulen, leicht löslich in Wasser (SCH.). — $CH_3NH_2.HBr$. Blätter. — $CH_3NH_2.HNO_3$. Zerfließliche, rhombische Prismen. — $(CH_3NH_2)_2.H_2SO_4$. Zerfließliche Nadeln, unlöslich in absolutem Alkohol (SCH.). — $N(CH_3)_2.H_2SO_4.CH_3$. Nadeln oder Schuppen, in Wasser äußerst löslich (LANGE, LUNDVALL, *B.* 13, 1701). — $(CH_3NH_2)_2.H_2CO_3$. Krystalle. — $(CH_3NH_2.HCl)_2.PdCl_2 + 2CH_3NH_2.PdCl_2 + H_2O (?)$ (LEA). — $2CH_3NH_2.PtCl_2$. Unlösliches, grünes Pulver; liefert beim Erhitzen mit Methylamin das in Wasser sehr leicht, in Alkohol schwerer lösliche Salz $CH_3NH_2.PtCl_2$ (WÜRTZ).

Dichlormethylamin CH_3NCl_2 . — *Darstellung*. Wie Dichloräthylamin (KÖHLER, B. 12, 771).

Goldgelbe Flüssigkeit. Siedep.: $59-60^\circ$. Reizt stark zu Thränen. Wird von warmem Wasser nicht zersetzt.

Dijodmethylamin CH_3NJ , entsteht bei der Einwirkung von Jod auf Methylaminlösung. Es ist granatroth und zersetzt sich beim Erhitzen ohne Explosion (WINKLER, J. 1851, 480).

Dimethylamin $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$. Bei der Destillation von saurem schwefligsaurem dehydrammoniak mit Aetzkalk entsteht eine kleine Menge Dimethylamin (PERKINS, A. 102, 317). Am leichtesten gewinnt man die Base durch Kochen von 2 Thl. salzsaurem Nitrosodimethylanilin $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO})\text{N}(\text{CH}_3)_2$ mit 90 Thl. Wasser und 10 Thl. Natronlauge (spec. Gew. = 1,25) (BAEYER, CARO, B. 7, 964): $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO})\text{N}(\text{CH}_3)_2 + \text{H}_2\text{O} = (\text{CH}_3)_2\text{NH} + \text{C}_6\text{H}_4(\text{NO})(\text{OH})$ (Nitrosophenol). Bei $8-9^\circ$ siedende Flüssigkeit. Reaktionen des methylamins: VINCENT, Bl. 33, 156.

Trimethylamin $(\text{CH}_3)_3\text{N}$. — *Vorkommen*. In den Blättern von Chenopodium vulvaria (DESSAIGNES, J. 1851, 481), in den Blüten von Crataegus Oxyacantha (WINKLER, A. 91, 121), im Mutterkorn (Secale cornutum [WALZ, J. 1852, 552]), in der Heringaugel (WERTHEIM, J. 1851, 480; WINKLER, A. 93, 321), im Leberthran (?—WINKLER, J. 1851, 553), im Kalbsblut (DESSAIGNES, J. 1857, 382), im Menschenharn (DESSAIGNES, A. 1857, 218), im Thieröle (ANDERSON, A. 80, 51).

Bildung. Trimethylamin entsteht bei der Fäulniss von Hefe und Mehl. Bei trocknen Destillation von Rübenmelasse wird viel $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ gebildet (VINCENT, Bl. 27, 156). — *Darstellung*. Man reinigt das käufliche Trimethylamin (aus Melassenschlempe) durch Destillation des Platindoppelsalzes (EISENBERG, B. 13, 1669). — Fischartig riechende Flüssigkeit. Siedep.: $9,3^\circ$. Stark basisch, in Wasser sehr leicht löslich. Trimethylamin im Wasserstoffstrom durch eine glühende Röhre geleitet, zerfällt in Dimethyl-Dimethylamin $(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_3)_2\text{N}_2$, Ammoniak, Cyan u. s. w. (ROMENY, B. 11, 835). Trimethylamin verbindet sich mit CS_2 zu $\text{N}(\text{CH}_3)_3\cdot\text{CS}_2$. Reaktionen des Trimethylamins: VINCENT, Bl. 27, 156.

Salzsaures Trimethylamin zerfällt bei 285° in Methylaminsalz, Trimethylamin und Chlormethyl. $3\text{N}(\text{CH}_3)_3\cdot\text{HCl} = \text{N}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{HCl} + 2\text{N}(\text{CH}_3)_3 + 2\text{CH}_3\text{Cl}$. Bei 300° tritt Ammoniak auf, und bei 305° wird noch mehr NH_3 und CH_3Cl gebildet (Darstellung von Chlormethyl (VINCENT, Bl. 30, 187). — Bromwasserstoffsäures (und ebenso jodwasserstoffsäures) Trimethylamin zerfällt bei 300° in CH_3Br , NH_3 , $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ und $\text{N}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{Br}$. (N[CH₃]₃·HCl)₂·PtCl₄. Orangefarbene Oktaëder. — 100 ccm kochenden absoluten Alkohols lösen 0,0293 g Salz (EISENBERG). — $(\text{N}[\text{CH}_3]_3\cdot\text{H})\cdot\text{Al}(\text{SO}_4)_2 + 12\text{H}_2\text{O}$. Dem Kalium gleiche Krystalle. Schmelzp.: 100° (RECKENSCHUSS, A. 83, 343).

Tetramethyliumjodür $(\text{CH}_3)_4\text{NJ}$ ist das Hauptprodukt der Einwirkung von Ammoniak auf Jodmethyl. Da es in kaltem Wasser schwer, in absolutem Alkohol fast unlöslich ist, so wird es (durch Umkrystallisiren aus Wasser) leicht rein erhalten. Quadratische Prismen. Spec. Gew. = 1,829 (OWENS); 1,841 (SCHRÖDER, B. 12, 562). Giebt mit Siliciumoxyd das freie Tetramethyliumhydrat $(\text{CH}_3)_4\text{N}(\text{OH})$.

Feine krystallinische Masse, die an der Luft begierig Wasser und Kohlensäure anzieht, stark alkalisch reagirt und bei der Destillation in Holzgeist und Trimethylamin zerfällt: $(\text{CH}_3)_4\text{N}(\text{OH}) = \text{CH}_3\cdot\text{OH} + (\text{CH}_3)_3\text{N}$.

$([\text{CH}_3]_4\text{N}\cdot\text{Cl})_2\cdot\text{PtCl}_4$. Orangegelbe Oktaëder. — $(\text{CH}_3)_4\text{NJ}\cdot\text{HgJ}_2$ (RISSE, A. 107, 223); $2(\text{CH}_3)_4\text{NJ}\cdot 3\text{HgJ}_2$ (RISSE). — $(\text{CH}_3)_4\text{NJ}_3$. Dunkelviolette, rhombische Krystalle (WELTZIEN, B. 99, 1). — $(\text{CH}_3)_4\text{NJ}_5$. Dunkelgrüngraue, metallglänzende, monokline Krystalle. Ammoniak wirkt auf sie ein unter Bildung von $(\text{CH}_3)_4\text{NJ}_3\cdot\text{NHJ}_2$, einem dunkelgrünen oder braunschwarzen Krystall, der bei starkem Reiben explodirt (STAHL-SHMIDT, J. 1863, 403). — Jodmethyl wirkt auf Stickstoff NJ_3 ein. Setzt man dem Gemenge Ammoniak zu, so erhält man das Pentajodid $(\text{CH}_3)_4\text{NJ}_5$ und die Verbindung $(\text{CH}_3)_4\text{NJ} + 2\text{CHJ}_3$ in rothen Krystallen, welche durch Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol in gelbe Nadeln übergehen. $2\text{NJ}_3 + 9\text{CH}_3\text{J} = 2(\text{CH}_3)_4\text{NJ} + 2\text{HJ} + \text{CHJ}_3$; — $2\text{NJ}_3 + 3\text{CH}_3\text{J} = 3\text{CHJ}_3 + 2\text{NH}_3$. Die Verbindung entsteht auch direkt aus Jodoform und Tetramethyliumjodür. Sie ist in Wasser unlöslich und wird bei Kochen damit in ihre Bestandtheile zerlegt. — $(\text{CH}_3)_4\text{Cl}\cdot\text{JCl}_3$. Gelb, entsteht aus $(\text{CH}_3)_4\text{NJ}$ und HCl (WELTZIEN). Leitet man Chlor in eine Lösung von $(\text{CH}_3)_4\text{NJ}$, so entsteht erst das Pentajodid, dann aber gelbes $(\text{CH}_3)_4\text{NCl}\cdot\text{JCl}_3$, welches beim Umkrystallisiren aus Wasser farblose quadratische Plättchen von $(\text{CH}_3)_4\text{NCl}\cdot\text{JCl}$ bildet. — $4[(\text{CH}_3)_4\text{N}\cdot\text{Cy}]\cdot\text{FeCy}_2 + 13\text{H}_2\text{O}$. Gelbe hexagonale Tafeln (BARTH, B. 8, 1484). — Das Pikrat des Trimethyliums schmilzt bei $312-313^\circ$ (LOSSEN, A. 181, 374).

Jodomethyltrimethyliumjodür $\text{CH}_2\text{JN}(\text{CH}_3)_3\text{J}$. — *Bildung*. Aus Methylenejod CH_2J_2 und Trimethylamin (HOFMANN, J. 1859, 376). — Nadeln; wird von NH_3 oder $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ nicht verändert. Silberoxyd erzeugt die Base $\text{CH}_2\text{J}\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_3\cdot\text{OH}$, welche bei Kochen mit überschüssigem Ag_2O in $\text{CH}_2(\text{OH})\text{N}(\text{CH}_3)_3\cdot\text{OH}$ übergeht.

$\text{C}_2\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}_2\text{PtCl}_4$. Tafeln.

Äthylhydroxylamin $\text{CH}_3\text{NH}(\text{OH})$. — *Bildung*. Aus äthylbenzhydroxamsaurem und Salzsäure. — $\text{CH}_3(\text{HO})\text{NH}\cdot\text{HCl}$. Prismen. — $2(\text{CH}_3\cdot\text{OH}\cdot\text{NH}\cdot\text{HCl})\text{PtCl}_4$. Orangefarben oder Tafeln (LOSSEN, ZANNI, A. 182, 225).

Äthylamin $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$. — *Bildung*. Beim Erhitzen von Weingeist mit Salmiak — 400° (BERTHELOT, A. ch. [3] 38, 63; WEITH, B. 8, 458); — bei der trocknen Destillation von Alanin (α -Amidopropionsäure — LIMPRICHT, SCHWANERT, A. 101, 297); Äthyl und weißer Präcipitat NHgH_2Cl liefern die ganze Reihe der Äthylbasen (SCHEIN, A. 101, 20). Aus äthylschwefelsaurem Kalium (oder Baryum) und alkoholischem NH_3 bei 120° (ERLENMEYER, CARL, J. 1875, 617; vergl. KÖHLER, B. 11, 1926).

Einwirkung von trockenem Ammoniakgas auf entstehendes Natriumalkoholat wird Äthylamin gebildet (KÖHLER, B. 11, 2093). — *Darstellung*. Man erhitzt 1 Vol. Äther $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{NO}$ mit 3 Vol. alkoholischem Ammoniak 12 Stunden lang auf 100° . Die Äther werden vom Ammoniak durch Neutralisiren mit Schwefelsäure (oder Salzsäure — A. 127, 43) und Ausziehen mit Alkohol getrennt. Man zerlegt die Sulfate mit Aetznatron und bindet die Basen an Pikrinsäure. Erst krystallisirt das Pikrat des Triäthylamins in Nadeln, hierauf dasjenige des Äthylamins in kurzen, braunen Prismen. Beide Pikrate sind in kaltem Wasser wenig löslich. Zuletzt schießt das in Wasser sehr leicht lösliche Pikrat des Äthylamins an (LEA, J. 1861, 493). — Das bei der Chloräthylbereitung als Nebenprodukt anfallende Chloräthyl wird mit dem dreifachen Vol. Alkohol von 95%, der bei 0° mit Ammoniak gesättigt ist, 1 Stunde lang im Wasserbade erwärmt. Man filtrirt vom Salmiak ab, das freie Ammoniak und den Alkohol ab und zerlegt den Rückstand mit Natron. In diesem Basen wiegt das Diäthylamin vor (HOFMANN, B. 3, 109, 776). — Gleiche Mengen Äther, Äthylalkohol und Ammoniak werden $\frac{1}{2}$ Stunde lang auf 100° erhitzt. Das Ammoniak wird abdestillirt, der Rückstand mit Natron zerlegt, die freien Basen in Schwefelsäure aufgefangen und die Sulfate durch Alkohol getrennt. Zur alkoholischen Lösung giebt man zur Abscheidung von $\frac{9}{10}$ der vorhandenen Basen genügende Menge Kali (WANKLYN, N. Z. 1866, 749).

Äthylamin ist eine ammoniakalisch riechende Flüssigkeit. Siedep.: $18,7^\circ$; spec. Gew. = 0,6964 bei 8° . Es mischt sich mit Wasser in jedem Verhältniss, wird aber aus der wässrigen Lösung durch festes Kali ölig abgeschieden (WALLACH). Treibt das Ammoniak aus seinen Salzen aus und fällt Metalloxyde. Die Niederschläge von Kupferoxyd- und Thonerdeoxyd lösen sich im überschüssigen Äthylamin (Trennung von Al_2O_3 und Fe_2O_3). — Das salzsaure Salz zerfällt bei der trocknen Destillation in Mono- und Diäthylamin, $\text{C}_2\text{H}_5\text{H}$ und $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ (FILETI, PICCINI, B. 12, 1508). — Chromsäurelösung oxydirt Äthylamin zu Aldehyd und Stickstoff (CARSTANJEN).

Reaktionen des Äthylamins: E. MEYER, J. 1856, 520; LEA, J. 1862, 330; — Salze: A. 76, 329. $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2\cdot\text{HCl}$. Zerfließliche Blätter; Schmelzp.: $76-80^\circ$; siedet bei 0° unter Zersetzung. In Alkohol löslich. Zerfällt oberhalb 270° in salzsaures Diäthylamin und NH_4Cl ; gleichzeitig entstehen NH_3 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ und C_2H_4 (FILETI, PICCINI, J. 1879, 18). — $(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2\cdot\text{HCl})_2\cdot\text{PdCl}_2$ (RECKENSCHUSS, A. 83, 343). — $(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2\cdot\text{HCl})_2\cdot\text{PtCl}_4$. Weiße, flache Rhomboëder (WELTZIEN, A. 93, 272); spec. Gew. = 2,255 bei 19° (gegen 4°) (CLARKE, B. 12, 1399). — $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2\cdot\text{HCl}\cdot\text{AuCl}_3$. Goldgelbe Prismen, in Wasser löslich. — $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2\cdot\text{HCl}\cdot\text{HgCy}_2$. Blättchen (KOHL, SWOBODA, A. 83, 342). — $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2\cdot\text{HgCl}_2$. Große, zerfließliche Krystallblätter (WÜRTZ; KÖHLER, B. 12, 2211, 2324). — $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2\cdot\text{HgCl}_2$. *Bildung*: Aus alkoholischem Sublimat und alkoholischem Äthylamin (KÖHLER, B. 12, 2323). — Krystallinischer Niederschlag. Leicht löslich in heißer, verdünnter Salzsäure. In wässriger Sublimatlösung in überschüssige, wässrige Äthylaminlösung, so fällt die Verbindung $2\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2 + \text{HgCl}_2 + 2\text{HgO}$ als weißer Niederschlag aus. Dieselbe ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in heißer verdünnter Salzsäure (KÖHLER). — Beim Kochen von Äthylamin mit überschüssiger Sublimatlösung, scheidet sich ein gelbes Salz $\text{ClHg}\cdot\text{OHg}\cdot\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)$ ab und die in Blättchen krystallisirende Verbindung $\text{ClHg}\cdot\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)$ gelöst bleibt (KÖHLER, B. 12, 2323). — $(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2)_2\cdot\text{H}_2\text{SO}_4$. Zerfließlich, in Alkohol leicht löslich. — $(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2)_2\cdot\text{H}_2\text{SO}_4$. Oktaëder, löslich in 6,89 Thl. Wasser bei 25° . — $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2\cdot\text{MgPO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$. Krystallinischer Niederschlag, weit löslicher in Wasser als das entsprechende Ammoniaksalz — $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2\cdot\text{MoO}_3 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ (MEYER). — $(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2)_2\cdot\text{H}_2\text{CO}_3$ (WÜRTZ). — Äthylamin und PdCl_2 : MÜLLER, A. 86, 366. — $2\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2\cdot\text{PtCl}_2$. Rothfarbener Pulver. Verbindet Äthylamin zu $4\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2\cdot\text{PtCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. Farblose Krystalle, in Wasser leicht löslich; $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2\cdot\text{PtSO}_4$. — Ebenso entsteht mit Ammoniak: $2\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2\cdot 2\text{NH}_3\cdot\text{PtCl}_2$. Nadeln (B. 3, 174).

Chloräthylamin $\text{C}_2\text{H}_5\text{NCl}_2$. — *Bildung*. Durch Einleiten von Chlor in wässrige Äthylaminlösung (WÜRTZ). — *Darstellung*. Man destillirt salzsaures Äthylamin wieder-

holt mit Chlorkalklösung (TSCHERNIAK, B. 9, 146). — Höchst stechend riechender Siedep.: 88—89° bei 762 mm; spec. Gew. = 1,2300 bei 15°. Unlöslich in Wasser. Säuren. Bildet mit Schwefelwasserstoff wieder Aethylamin (BAEYER, A. 107, $C_2H_5NCl_2 + 2H_2S = C_2H_5NH_2 + 2HCl + 2S$). Alkalien zersetzen es in Essigsäure. Ammoniak: $C_2H_5NCl_2 + 3KHO = C_2H_5KO_2 + 2KCl + NH_3 + H_2O$. Zinkäthyltriäthylamin. — Zerfällt bei längerem Aufbewahren in HCl , NH_3 , $C_2H_5NH_2$, C Acetonitril und Chloracetyl (KÖHLER, B. 12, 1870). Die völlig reine Substanz sich unter Wasser unzersetzt aufbewahren (TSCHERNIAK, B. 12, 2129).

Ebenso entstehen Dijodäthylamin $C_2H_5NJ_2$, schwarzblaue Flüssigkeit, und NBr_2 (W.).

Diäthylamin $(C_2H_5)_2NH$. — *Darstellung*. Man kocht schwefelsaures Nitrosodiläthylamin mit sehr verdünnter Natronlauge (KOPP, B. 8, 622); aus rohem Chloräthyl s. Aethylamin. Brennbares Flüssigkeit. — Siedep.: 57,5° (HOFMANN, J. 1861, 494). In Wasser sehr löslich; starke Base. — Reaktionen: LEA, J. 1862, 331. — $[(C_2H_5)_2NH.HCl]_2.PtCl_4$. O gelbe, monokline Krystalle.

Nitrosodiäthylamin $(C_2H_5)_2N(NO)$ (GEUTHER, A. 128, 151; J. 1871, 695). — *Darstellung*. Man destillirt die neutrale Lösung eines Diäthylaminsalzes mit einer concentrirten Lösung von Kalinitrit. — Gelbliches Oel, Dampfdichte = 3,36 (ber. = 3,53) (KNECHT, B. 10, 979). — Siedep.: 176,9° (cor.); spec. Gew. = 0,951 bei 17,5°. Zerfällt mit concentrirter Salpetersäure in Diäthylamin und salpetrige Säure: $(C_2H_5)_2N(NO) + HCl = (C_2H_5)_2NH + NO$. Alkoholisches Kali wirkt bei 140° ein und bildet NH_3 und $C_2H_5NH_2$. H_2S ist ohne Wirkung. Natriumamalgam bildet Stickoxydul und Diäthylamin.

Triäthylamin $(C_2H_5)_3N$ (HOFMANN, A. 73, 91). — *Darstellung*. Aus Salpeter (LEA, J. 1862, 331); durch Destillation von Teträthylumhydrat. — Ammoniakalisch riechend, in Wasser wenig lösliches Oel. Siedepunkt: 89—89,5° bei 736,5 mm (BRÜHN, B. 200, 186). Leichter als Wasser. Starke Base. Beim starken Einkochen eines Triäthylaminsalzes mit Kaliumnitritlösung wird das Triäthylamin zerstört, unter Bildung wenig Nitrosodiäthylamin (GEUTHER, Z. 1866, 513). — $[(C_2H_5)_3NHCl]_2.PtCl_4$. Morgenroth. In Wasser sehr leicht lösliche, rhombische Krystalle (H.).

Teträthylumhydrat $(C_2H_5)_4N.OH$ (HOFMANN, A. 78, 261). — Aeusserst zerreibliche Nadeln, die begierig Kohlensäure anziehen. Stark alkalisch, verseift Fette, reizt die Haut schlüpfzig, treibt Ammoniak aus, fällt Metalloxyde, giebt mit Zucker und Kaliumvitriol eine blaue Lösung. Zerfällt bei der trocknen Destillation: $(C_2H_5)_4N(OH) = (C_2H_5)_3N + C_2H_4 + H_2O$. Verbindet sich mit Jodäthyl wieder zu Teträthylumjodid: $(C_2H_5)_4N(OH) + C_2H_5J = (C_2H_5)_4NJ + C_2H_5.OH$.

Salze: HOFMANN; CLASSEN, J. 1864, 420. $(C_2H_5)_4N.ClJ$. Reguläre Krystalle (T. Z. 1866, 350). — $2(C_2H_5)_4NCl.5HgCl_2$. Blättchen (H.). — $2(C_2H_5)_4NCl.PtCl_4$. Orangefarbener Niederschlag, schwer löslich in Wasser, kaum löslich in Alkohol. — $(C_2H_5)_4NCl.AuCl_3$. Citronengelbes Pulver, wenig löslich in kaltem Wasser. — $(C_2H_5)_4NBr_3$. Hellorangerothe Nadeln (in Alkohol). Schmelzp.: 78°. Giebt mit einer alkoholischen Jodlösung nach einiger Zeit einen Niederschlag des Trijodids. Verbindet sich mit Brom zu einem unbeständigen Pentabromid (MARQUARDT, B. 3, 284). — $(C_2H_5)_4NJ$. Große Krystalle; leicht löslich in kaltem Wasser; löslich in Aether, unlöslich in Aether. Spec. Gew. = 1,559 (SCHRÖDER, B. 12, 562). Wird aus der wässrigen Lösung durch Aetzkali gefällt; — $(C_2H_5)_4NJ_3$. Quadratische Prismen (WELTZIEN, A. 91, 1861). — $(C_2H_5)_4NJ.HgJ_2$ (RISSE, A. 107, 223). — $2(C_2H_5)_4NJ.3Hg.J_2$. *Bildung*. Bei der Einwirkung von Jodäthyl auf N_2Hg_3 (MÜLLER, A. 108, 6), NHg_2H_2Cl (SONNENSCHNEIN, A. 101, 1861), $3HgO.N_2HgH_4.2OH$ (GERRESHEIM, A. 195, 381). — Gelbe Krystalle. Schmelzp.: 153—154° (G.). — $(C_2H_5)_4N(OH).3SnO_2$ und $(C_2H_5)_4N(OH).3\frac{1}{2}SnO_2$. Unlösliche Quadratoktaeder (CL.). — $(C_2H_5)_4NAsO_3$ (CL.). — $[(C_2H_5)_4N]_2SbO_4.H$. — $[(C_2H_5)_4N]_2CrO_4$. Amorph. — $[(C_2H_5)_4N]_2(SO_4)_2$. Säulen. — $(C_2H_5)_4N.HMoO_4$. — $(C_2H_5)_4N.HW_6O_{21}$ (CL.). — Das Pikrat schmilzt bei 249—250° (LOSSEN, A. 181, 375).

Bromäthyltriäthylumbromür $C_2H_4Br.N(C_2H_5)_3Br$. — *Bildung*. Aus Aethylbromid und $N(C_2H_5)_3$ (HOFMANN, J. 1859, 376). Geht beim Behandeln mit Ammoniak in das Bromid der Vinylbase $C_2H_3.N(C_2H_5)_3.Br$ über.

Aethylhydroxylamin $C_2H_5.(OH)NH$. — *Bildung*. Aus äthylbenzhydroxamsäure und Aethyl $C_2H_5.O.N(C_2H_5)(OC_2H_5)$ und Salzsäure. — Das salzsaure Salz $(C_2H_5)(OH)NH.HCl$ bildet schuppige Krystallblätter, die sich sehr leicht in absolutem Alkohol lösen. Reducirt Hg-, Cu-Salze in alkalisch gemachten Lösungen. — $2[(C_2H_5)(OH)NH.HCl]PtCl_4$. Prismatische Krystalle, in Wasser und absolutem Alkohol leicht löslich (LOSSEN, ZANNI, A. 182, 223).

Aethyloxyäthylamin (Diäthylhydroxylamin?) $C_2H_5.(OC_2H_5)NH$ entsteht, wie Aethylhydroxylamin, bei der Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf Salpeteräther.

ber sind in Wasser und Alkohol löslicher, als die des Hydroxylamins. Die freie Base ist ein in Wasser leicht löslicher Syrup, der stark alkalisch reagiert und sich mit den Säuren schwer verflüchtigt. — $C_4H_{11}ON.HCl$. Syrup; — $2(C_4H_{11}ON.HCl).PtCl_6$. Orangefarbene Blättchen, in warmem absoluten Alkohol und Wasser leicht löslich. — $(C_4H_{11}NO)_2$. Blättchen. — $(C_4H_{11}NO).H_3PO_4$. — $C_4H_{11}ON.H_2C_2O_4$. Prismen. — $(C_4H_{11}ON)_2.H_2C_2O_4$. Prismen. LÖSSEN, *J. Spl.* 6, 238.

Gemischte Basen. Methyltriäthylumjodür $(C_2H_5)_3CH_3NJ$. — *Bildung.* Aus C_2H_5N und CH_3J . — In Wasser äußerst leicht löslich, daraus durch Kali fällbar. — $C_2H_5(CH_3)_2NJ$ (MÜLLER, *J.* 108, 5). — Das Pikrat des Trimethyläthylums schmilzt bei $7-26^\circ$ (LÖSSEN).

Jodmethyltriäthylumjodür $CH_3J.N(C_2H_5)_3J$. — *Bildung.* Aus Methyljodür und alkoholischem $N(C_2H_5)_3$ bei 100° (LERMONTOW, *B.* 7, 1253). — Quadratische Blättchen. In H_2O sehr löslich, daraus durch Aetzkali fällbar. Durch Silbersalze wird nur ein Jodatombis ausgewechselt. Auch beim Kochen mit Ag_2O wird nur $CH_3J.N(C_2H_5)_3OH$ gebildet. — $[CH_3J.N(C_2H_5)_3.Cl_2.PtCl_6]$. Oktaeder, in H_2O ziemlich löslich.

Dimethyldiäthylumjodür $(C_2H_5)_2(CH_3)_2NJ$ entsteht sowohl aus Diäthylamin und Methyljodür, wie aus Dimethylamin und Jodäthyl: I. $2(C_2H_5)_2NH + 2CH_3J = (C_2H_5)_2(CH_3)_2NJ + (C_2H_5)_2NH.HJ$; — II. $2(CH_3)_2NH + 2C_2H_5J = (C_2H_5)_2(CH_3)_2NJ + (CH_3)_2NH.HJ$. — Vom Platindoppelsalz lösen 100 Theile Wasser bei 15° — 1,025 Theile. Das Pikrat bildet lange, rhombische Nadeln, die bei 285° schmelzen. Das Chlorid zerfällt bei der trocknen Destillation: $(C_2H_5)_2(CH_3)_2NCl = (C_2H_5)_2CH_3N + CH_3Cl$ (MEYER, LECCO, *J.* 189, 177).

Methyldiäthylamin $(C_2H_5)_2CH_3N$. — *Bildung.* Bei der trocknen Destillation von $(C_2H_5)_2(CH_3)_2NCl$ oder bequemer von $(C_2H_5)_2(CH_3)_2N(OH)$ (MEYER, LECCO; — LÖSSEN, *Bl.* 379).

Trimethyläthylumjodür $C_2H_5(CH_3)_3NJ$. — *Bildung.* Aus $(CH_3)_3N$ und C_2H_5J . — $C_2H_5(CH_3)_3NJ$. Blauviolette, rhombische Prismen. Schmelzp.: 61° . — $(C_2H_5(CH_3)_3NJ)_2$. Braune, grünmetallglänzende, quadratische Blättchen; Schmelzp.: 68° (MÜLLER, *J.* 108, 1). Das Pikrat des Trimethyläthylums schmilzt bei $290-300^\circ$ (LÖSSEN).

Trimethylbromiäthylumbromür $C_2H_5Br.N(CH_3)_3Br$. — *Bildung.* Aus Äthylbromid und $N(CH_3)_3$ bei $40-50^\circ$ (HOFMANN, *J.* 1858, 338). — Nadeln; leicht löslich in heißem, weniger in kaltem absoluten Alkohol. Durch Silberoxyd wird nur ein Jodatombis ausgewechselt. Durch Ag_2O (oder NH_4OH) wird alles Brom entzogen, und es entsteht die Vinylbase $C_2H_5N(CH_3)_3.OH$. — $(C_2H_5Br.N(CH_3)_3)_2$. Oktaeder, in kaltem H_2O schwer löslich. — $(C_2H_5Br.N(CH_3)_3)_2$ (BAEYER, *J.* 140, 312).

Trimethyljodäthylumjodür $C_2H_5J.N(CH_3)_3J$. — *Bildung.* Aus Bilineurin und rothem Phosphor bei $120-150^\circ$ (BAEYER, *J.* 140, 309). Ebenso, aber besser, aus Neurin und HJ (BAEYER, *J.* 142, 324). — Undeutliche Krystalle, schwer löslich in kaltem H_2O , leicht in heißem. Durch Silbersalze wird ein Jodatombis ausgewechselt. — $[C_2H_5J.N(CH_3)_3.Cl_2.PtCl_6]$. Oktaeder, in H_2O sehr schwer löslich. — Mit Ag_2O entsteht aus dem Jodür Trimethylvinylumhydrat (= Neurin) $C_2H_5N(CH_3)_3.OH$.

Propylamine. 1. Normalpropylamin $C_3H_7NH_2$. — *Bildung.* Aus Cyanäthyl und Salzsäure (MENDIUS, *J.* 121, 133; SIERSCHE, *J.* 144, 137). — *Darstellung.* Aus Propyl und Kali (SILVA, *Z.* 1869, 638; LINNEMANN, *J.* 161, 44). Siedep.: 49° ; spec. Gew. = 0,7283 bei 0° ; = 0,7186 bei 20° . — $C_3H_7NH_2.HCl$ schmilzt bei $155-158^\circ$. Von Chromsäure wird das Propylamin zu Propionsäure oxydirt (CHAPMAN, THORPE, *J.* 142, 176). Salpetrige Säure bildet Propylalkohol, Propylen und Isopropylalkohol (aus dem bei werdenden Propylen entstanden) (MEYER, FORSTER, *B.* 9, 535). — $C_3H_7NH_2.PtCl_6$. Große monokline Krystalle.

Nitrosodipropylamin $(C_3H_7)_2N(NO)$ entsteht neben Propylalkohol u. s. w. aus Propylamin und Silbernitrit. — Flüssig; Siedep.: $200-205^\circ$; spec. Gew. bei 14° in Wasser schwer löslich (SIERSCHE).

Tripropylamin $(C_3H_7)_3N$. Bei $144-146^\circ$ siedende Flüssigkeit (RÖMER, *B.* 6, 1101).

Triäthylpropylumjodür $C_3H_7(C_2H_5)_3NJ$. Lange Nadeln (MENDIUS, *J.* 121, 136). — $[C_3H_7(C_2H_5)_3NCl_2].PtCl_6$. Dunkelorange-rothe Oktaeder.

2. Isopropylamin (SIERSCHE, *J.* 148, 263; GAUTIER, *J.* 149, 159) als Ammoniak-ähnliche Flüssigkeit. Mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar. — Siedep.: $31,5^\circ$; spec. Gew. = 0,690 bei 18° . Salpetrige Säure bildet mit Isopropylamin Isopropylalkohol (SIERSCHE; MEYER, FORSTER, *B.* 9, 535). — $C_3H_7NH_2.HCl$. Sehr zerfließ-

liche Krystalle. Schmelzp.: $139,5^{\circ}$ (G.). — $(C_3H_7.NH_2.HCl)_2.PtCl_4$. Schwer lösliche, zehende Schüppchen.

Diisopropylamin $(C_3H_7)_2NH$. — Siedep.: $83,5-84^{\circ}$ bei 743 mm; spec. Gew. = 0,722 bei 22° (SIERSCH). — $[(C_3H_7)_2NH.HCl]_2.PtCl_4$. Rothgelbe Tafeln, leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Trichlorpropylamin $C_3H_4Cl_3.NH_2$. — *Bildung*. Bei der Einwirkung von Salzsäure auf Dinitroallylendichlorid $C_3H_4Cl_2(NO_2)_2$ (?). — Unzersetztes Öl. Flüssigkeit. — Das salzsaure Salz krystallisirt in Blättern; leicht löslich in Alkohol. Platindoppelsalz bildet dicke, rhombische Blättchen; in Wasser und Alkohol leicht löslich (A. 179, 55).

4. Butylamine. Primäre. 1. Normalbutylamin $C_4H_9.NH_2$. — *Bildung*. Aus cyansaurem Butyl (LIEBEN, ROSSI, A. 158, 172; MEYER, B. 10, 131). Aus Butyl (LINNEMANN, ZOTTA, A. 162, 3); aus Nitrobutan mit Sn und HCl (ZÜBLIN, B. 10, 131). — Siedep.: $75,5$ bei 740 mm; spec. Gew. = 0,7553 bei 0° (L., R.); 0,7401 bei 10° (Z.); 0,7333 bei 26° (L., R.). Reducirt leicht alkalische Kupfer-, Silber- und Quecksilberlösungen (ZÜBLIN). Mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar. — $(C_4H_9.NH_2.HCl)_2$. Goldgelbe Krystallblätter, schwer löslich in kaltem Wasser.

Dibutylamin $(C_4H_9)_2NH$. Siedep.: 160° (LIEBEN, ROSSI). — Giebt mit Salzsäure normalen und secundären Butylalkohol, neben Normalbutylen (MEYER, B. 10, 131). — $[(C_4H_9)_2NH.HCl]_2.PtCl_4$. Lange, gelbe Nadeln, wenig löslich in kaltem Wasser.

Nitrosodibutylamin $(C_4H_9)_2N.NO$. Siedep.: $234-237^{\circ}$ (cor.) (MEYER, B. 10, 131).

Tributylamin $(C_4H_9)_3N$. Siedep.: $211-215^{\circ}$ (cor.) bei 740 mm; spec. Gew. = 0,791 bei 0° ; = 0,7782 bei 20° ; = 0,7677 bei 40° (LIEBEN, ROSSI, A. 165, 115).

Tetrabutylumjodür $(C_4H_9)_4NJ$. Blättchen (L., R., A. 165, 113).

2. Isobutylamin. Siedep.: $65,5^{\circ}$ (HUGHES, RÖMER, B. 7, 511); spec. Gew. = 0,735 bei 15° (LINNEMANN, A. 162, 23). Mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar. — $C_4H_9.NH_2.HCl$. Schmelzp.: 160° ; 1 Thl. löst sich in 0,75 Thl. Wasser bei 15° .

Petinin $C_4H_{11}N$ = Isobutylamin? — *Bildung*. Bei der trocknen Destillation von Knochen. — Siedep.: $70,5^{\circ}$ (ANDERSON, A. 70, 32; 80, 53). Entsteht auch, neben Isobutylamin, bei der Destillation von Wolle mit Kali (?) (WILLIAMS, A. 109, 127).

Diisobutylamin $(C_4H_9)_2NH$. Siedep.: $135-137^{\circ}$ (LADENBURG, B. 12, 9). Das Platindoppelsalz ist sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. — $(C_4H_9)_2NH.HCl.AuCl_3$. Gelbe, rechtwinklige Tafeln, schwer löslich in kaltem Wasser.

Nitrosodiisobutylamin $(C_4H_9)_2N(NO)$. Unangenehm riechendes Öl. Siedep.: $213-216^{\circ}$. Erstarrt in einer Kältemischung, schmilzt aber schon in Wasser. Geht beim Behandeln mit Salzsäuregas bei 110° in Diisobutylamin über (LADENBURG, B. 12, 9).

Triisobutylamin $(C_4H_9)_3N$. Siedep.: $177-180^{\circ}$ (REIMER, B. 3, 757); 184° bei 760 mm (SACHTLEBEN, B. 11, 733). Nicht mischbar mit Wasser. Salze mit HCl, HNO₃ und H₂SO₄ sind schwer krystallisirbar und äußerst löslich. mit Bromisobutyl keine Ammoniumbase, sondern: $(C_4H_9)_3N + C_4H_9Br = (C_4H_9)_4NBr$ (REIMER). — $[(C_4H_9)_3N.HCl]_2.PtCl_4$. Orangerothe Blätter, in heißem Wasser leicht löslich. — $(C_4H_9)_3N.HCl.AuCl_3$. Amorpher, hellgelber Niederschlag, in Wasser fast unlöslich (S.; vergl. LADENBURG, B. 12, 950). — $(C_4H_9)_4N.J$ (?) (S.).

Secundär-Butylamin $C_4H_9.NH_2$. Siedep.: 63° (REYMAN, B. 7, 1289; HOFMANN, B. 7, 512). — $(C_4H_9.NH_2.HCl)_2.PtCl_4$. Leicht lösliche goldgelbe Blätter (R.).

Tertiär-Butylamin (Trimethylcarbinamin) $C_4H_9.NH_2$. — *Bildung*. Aus cyansaurem Isobutyl und Kali (LINNEMANN, A. 162, 19), neben Isobutylamin (LINNEMANN, B. 7, 513; BRAUNER, A. 192, 65). Wird als Nebenprodukt bei der Darstellung von Trimethyllessigsäure (aus Trimethylcarbinoljodür und HgCy₂) gewonnen (RUDNEW, Z. 11, 163). — Flüssig. Siedep.: $45,2^{\circ}$ (i. D.) bei 760 mm (R.). Spec. Gew. = 0,7054 bei 0° ; = 0,7054 bei 8° ; = 0,6931 bei 15° (R.).

$C_4H_{11}N.HCl$. Ziemlich große Tafeln (aus absolutem Alkohol). Sehr leicht löslich in Alkohol und Wasser. Schmelzp.: $270-280^{\circ}$ (B.). — $(C_4H_{11}N.HCl)_2.PtCl_4$. Monokline Krystalle (B.). Leicht löslich in Alkohol und noch leichter in Wasser. — $C_4H_{11}N.HJ$. Äußerst leicht löslich in Alkohol (R.). — $C_4H_{11}N.HNO_3$. Sehr lösliche Prismen (R.). — Das neutrale Salz verliert beim Verdunsten einen Theil der Base und geht in saures Sulfat über.

Ditrimethylcarbinamin $(C_4H_9)_2NH$. — *Bildung*. Aus Trimethylcarbinoljodür und Trimethylamin, bei höchstens 50° , entsteht das Jodür der secundären Base. Erwärmt man das Gemisch auf 70° oder darüber, so erhält man nur Isobutylen und wasserstoffsaures Trimethylcarbinamin (RUDNEW).

Jodür $(C_4H_9)_3NH.HJ$ ist leicht löslich in Wasser und Alkohol und wird aus der alkoholischen Lösung nicht durch Aether gefällt. Versetzt man es mit Kali, oder wird es mit Wasser versetzt, so zerfällt es in Trimethylcarbinamin $C_4H_9NH_2$ (und Isobutylen?)

Isopentylamine. Primäre. Isoamylamin $C_5H_{11}.NH_2$. — *Bildung.* Bei der trocknen Destillation der Knochen (ANDERSON, A. 105, 335), oder von Leucin (SCHWANERT, A. 105, 335); aus isoamylschwefelsaurem Kalk und alkoholischem Ammoniak bei 250° (BERZELIUS, A. 87, 372). Durch Destillation von Horn mit Kalilauge (LIMPRICHT, A. 101, 372). Siedep.: 95° ; spec. Gew. = 0,7503 bei 18° (WÜRTZ, A. 76, 334). Wird von Salzsäure zu Isovaleriansäure oxydirt (CHAPMAN, THORPE, A. 144, 177). — $C_5H_{11}NH_2$. Schuppen (W.); — $(C_5H_{11}NH_2.HCl)_2.PtCl_4$. Goldgelbe Blättchen (W.).

Isoamylamin $(C_5H_{11})_2NH$. Siedep.: $178-180^\circ$; spec. Gew. = 0,7825 bei 0° (SILVA, A. 457); Siedep.: $185-187^\circ$ (BELL, B. 10, 1867); 187° (CUSTER, B. 12, 1333). — $NH.HCl$. Fast unlöslich in kaltem Wasser (HOFMANN, A. 79, 21); — $[(C_5H_{11})_2NH.HCl]_2$ (H.; C.). Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol (S.).

Diisoamylamin $(C_5H_{11})_3N$. Siedep.: 257° (HOFMANN, A. 79, 22); 205° (SILVA, A. 458). — $(C_5H_{11})_3N.HCl$. Perlmutterglänzende Krystallmasse (H.). — $[(C_5H_{11})_3N.HCl]_2$. Rhombische Prismen (S.).

Tetraisoamylumjodür $(C_5H_{11})_4NJ$ (HOFMANN, A. 79, 24). Fettartige Blättchen, löslich in Wasser. Monokline Krystalle (LANG, J. 1867, 491). — Die freie Base bildet aber ein krystallisiertes Hydrat. — $[(C_5H_{11})_4NCl]_2.PtCl_4$. Orangegelbe Nadeln. Krystallform verschiedener Salze des Tetraisoamylumhydrates: LANG.

Trimethylisoamylumtrijodür $(C_5H_{11})(CH_3)_3NJ_3$. Rhombische Prismen, Schmelzp.: 108° (ELLER, A. 108, 4). — $(C_5H_{11})(CH_3)_3NCl$. Zerfließlich. Das Platindoppelsalz krystallförmig (SCHMIEDEBERG, HARNACK, J. 1876, 805).

Diäthylisoamylumjodür $(C_5H_{11})(C_2H_5)_2NJ$ (HOFMANN, A. 78, 279). — $2[(C_5H_{11})(C_2H_5)_2NCl].PtCl_4$. Orangegelbe Nadeln. Die freie Base zerfällt bei der Destillation nach der Gleichung $C_5H_{11}(C_2H_5)_2N.OH = (C_5H_{11})(C_2H_5)_2N + C_2H_4 + H_2O$ in Aethylen und Isoamylamin $C_5H_{11}(C_2H_5)_2N$. — Diäthylisoamylamin siedet bei 154° . — $(C_5H_{11})(C_2H_5)_2NHCl.PtCl_4$. Orangegelbe Nadeln.

Methyldiäthylisoamylumjodür $C_5H_{11}(C_2H_5)_2CH_3NJ$. — *Bildung.* Aus Diäthylisoamylamin und Jodmethyl (HOFMANN, A. 78, 283). — $2(C_5H_{11}(C_2H_5)_2CH_3NCl).PtCl_4$. — Die Base zerfällt bei der Destillation in Aethylen, Wasser und Methyläthylisoamylamin $C_5H_{11}.C_2H_5.CH_3.N$, welches bei 135° siedet (HOFMANN). — $2(C_5H_{11}(C_2H_5)_2CH_3N.HCl).PtCl_4$.

Tertiär-Amylamin (Dimethyläthylcarbinamin) $(CH_3)_2(C_2H_5).C.NH_2$. — *Bildung.* Aus Pseudoamylharnstoff und Kali (WÜRTZ, Z. 1867, 38). Entsteht, neben Dimethyläthylcarbinoljodür, bei der Einwirkung von Dimethyläthylcarbinoljodür auf Kaliumsilbercyanür (WYSCHNEGRADSKY, A. 174, 60). Bei der Einwirkung von Dimethyläthylcarbinoljodür auf Silbercyanat und Zerlegen des Cyansäureäthers mit conc. HCl im Reibglas (RUDNEW, Z. 11, 171). — Flüssig. Siedep.: $77,5-78^\circ$ (i. D.) bei 757,7 mm von 0° . Spec. Gew. = 0,7611 bei 0° ; = 0,7475 bei $15,5^\circ$ (R.).

$N.HCl$. Oktaeder. Leicht löslich in Alkohol und Wasser, schwerer in Aether. — $[(CH_3)_2(C_2H_5).C.NH_2.HCl]_2.PtCl_4$. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (R.).

Bei Einwirkung von Brom entsteht Bromamylamin $C_5H_{11}BrN$, das sich nur mit Wasserdämpfen mischen lässt (W.). —

Trimethylamylamin (mit tertiären Radikalen). $C_9H_{21}N = C(CH_3)_3.NH(C[CH_3]_2C_2H_5)$. — *Bildung.* Trimethylcarbinamin und tertiäres Amyljodür verbinden sich bei längerem Stehen in der Kälte zu dem Jodür $C_4H_9(C_5H_{11})NH.HJ$. Das Jodür ist unbeständig, es zerfällt beim Aufbewahren und zerfällt schon beim Auflösen in Wasser, unter Abgabe von Trimethylcarbinamin (RUDNEW).

Isopropylamin C_3H_7N . — *Vorkommen.* Im Steinkohlentheeröle (FRITZSCHE, J. 1868, 358). — *Bildung.* Bei der trocknen Destillation von irischem Torf, neben Pyridin (CHURCH, OWEN, J. 1860, 358). — Mit Wasser in allen Verhältnissen mischbares Flüssig. Siedep.: 95° . Giebt mit Jodäthyl amorphes $C_3H_7N.C_2H_5J$. — Nitrilbase und daher Isopropyl- (oder Isopropyl)-amin (?).

Hexylamine. a) Normalhexylamin $C_6H_{13}.NH_2$. — *Bildung.* Aus (Petroleum-) Chlorid und Ammoniak. — Siedep.: $125-128^\circ$; spec. Gew. = 0,768 bei 17° (PELOUZE, A. 1863, 527). — $C_6H_{13}NH_2.HCl$. Blättchen. — $2(C_6H_{13}NH_2.HCl).PtCl_4$. Schuppen. b) Isohexylamin $(C_6H_{13})_2NH$. — Siedep.: $190-195^\circ$. Entsteht neben Hexylamin (P., C.).

Trihexylamin $(C_6H_{13})_3N$. — *Bildung*. Aus Chlorhexyl und NH_3 ; — Destillation von Oenantholammoniumdisulfit mit Kalk (PETERSEN, A. 101, 310; 10 — Siedep.: 260° . — $C_{18}H_{39}N.HCl$. — $2(C_{18}H_{39}NHCl).PtCl_4$. Glänzende Blättchen. — bindet sich mit Jodäthyl zu flüssigem Aethyltrihexyliumjodür $(C_6H_{13})_3C_2H_5N$.

b) **Isohexylamin** $(CH_3)_2.CH.CH_2.CH_2.CH_2.NH_2$ (ROSSI, A. 133, 181). — $2(C_6H_{13}NHCl).PtCl_4$. Schuppen.

c) β -**Hexylamin** $[CH_3.C_4H_9]CH.NH_2$. — *Bildung*. Aus (Mannit)-Hexyljod. Siedep.: 116° (i. D.); spec. Gew. = 0,7638 (UPPENKAMP, B. 8, 56). — $2(C_6H_{13}NHCl).PtCl_4$. Leicht lösliche, goldgelbe Blättchen.

d) **Methyldiäthylcarbinolamin** $(C_2H_5)_2C(CH_3).NH_2$ entsteht aus dem Isoc $(C_2H_5)_2C.(CH_3).NC$ und Salzsäure. — Siedep.: $108-110^\circ$ (SCHDANOW, A. 185, 125).

7. Heptylamine. Normalheptylamin $C_7H_{15}.NH_2$. — *Bildung*. Aus (Petr Heptylchlorid und NH_3 . — Siedep.: $145-147^\circ$ (SCHORLEMMER, A. 127, 318; — CAPELOUZE, J. 1863, 528). — $2(C_7H_{17}N.HCl).PtCl_4$. Schuppen.

8. Octylamine. Normaloctylamin $C_8H_{17}.NH_2$. — *Bildung*. Aus Octyljod alkoholischem Ammoniak bei 100° (RENESE, A. 166, 85); aus Nitrooctan mit Ei und Eisessig (EICHLER, B. 12, 1885). — Siedep.: $185-187^\circ$ (E.). Zieht an der L an. — $C_8H_{19}N.HCl$. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (R.); — $(C_8H_{19}NHCl).PtCl_4$. Gelbe Blättchen, schwer löslich in Wasser und Alkohol.

Diocetylamin $(C_8H_{17})_2NH$. — *Bildung*. Entsteht, neben Octylamin, aus $C_8H_{17}J$ und NH_3 (RENESE). — $(C_{16}H_{35}N.HCl)_2.PtCl_4$. Kleine Schuppen (aus Alkohol).

Secundäroctylamin $C_8H_{17}.NH_2 = (CH_3.C_6H_{13})CH.NH_2$. — *Bildung*. Aus ärem Octyljodür (aus Ricinusöl) und NH_3 . — Siedep.: 165° (JAHN, B. 8, 805; S A. 92, 400); BOUIS (J. 1855, 526) giebt den Siedepunkt 175° , CAHOUS (A. 92, 172— 175° . Spec. Gew. = 0,786. — $2(C_8H_{17}NH_2.HCl).PtCl_4$. Goldglänzende Blättchen (— $C_8H_{19}NCl.AuCl_3$. Blättchen (B.). — Salze: CAHOUS.

Aus (Petroleum-)Octylchlorür und Ammoniak soll (PELOUZE, CAHOUS, J. 18 dasselbe Octylamin (Siedep.: $168-172^\circ$) entstehen.

9. Nonylamin $C_9H_{19}.NH_2$. — *Bildung*. Aus (Petroleum-) $C_9H_{19}Cl$ und NH_3 . Siedep.: $190-192^\circ$ (PELOUZE, CAHOUS, J. 1863, 529).

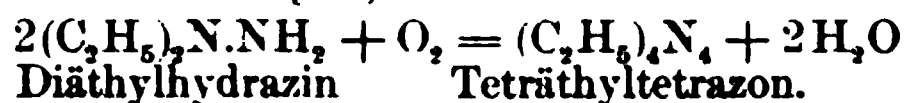
10. Tricetylamin $(C_{18}H_{37})_3N$. — *Bildung*. Aus $C_{18}H_{37}J$ und NH_3 . — Schmelzp.: 39° (FRIDAU, A. 83, 25). — $2(C_{18}H_{37}NCl).PtCl_4$. Gelber Niederschlag.

11. Dimyricylamin $(C_{30}H_{61})_2NH$. Krystallinisch; Schmelzp.: 78° (PIEVERLI 183, 351).

XII. Hydrazine.



Die Hydrazine entstehen bei der Reduktion der Nitrosoamine mit Zinksta Essigsäure, in alkoholischer Lösung (FISCHER, A. 199, 281). $(CH_3)_3N(NO) = (CH_3)_3N.NH_2 + H_2O$. — Es sind leicht flüchtige Oele, die sich leicht in Was Alkohol lösen. Sie verbinden sich mit 1 und 2 Mol. einer einbasischen Säure, do die einfach-sauren Salze beständiger. — Die Hydrazine werden durch HgO u. s. v oxydirt; sie sind im Allgemeinen beständiger als die Hydrazine der aromatischen Die primären Hydrazine verhalten sich gegen Alkoholjodüre, Säurechloride, zue gesetzte Aether u. s. w., wie primäre Alkoholbasen. Von salpetriger Säure we zerstört. Die secundären Hydrazine reduciren FEHLING'sche Lösung nur b wärmen, unter Gasentwicklung. Schüttelt man ihre wässrigen Lösungen mit E wird ihnen direkt Wasserstoff entzogen, und es entstehen condensirte Stickstoffd



Das (unsymmetrische) Diäthylhydrazin verhält sich gegen C_2H_5J w tertiäre Base; es liefert damit ein nicht durch KHO , sondern nur durch Ag_2O zerl Jodür $(C_2H_5)_3N(NH_2.J)$.

1. Dimethylhydrazin $C_2H_8N_2 = (CH_3)_2N.NH_2$. Leicht flüchtiges Oel von an kalischem Geruch. Löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether. Die Halo sind unzersetzt flüchtig (FISCHER, B. 8, 1587). Das salzsaure Salz ist in Alkoho löslich. — $(C_2H_8N_2.HCl)_2.PtCl_4$. Leicht löslich in Wasser, wenig in Alkohol.

2. Aethylhydrazin $C_2H_5N_2 = C_2H_5NH.NH_2$. *Darstellung.* Man reducirt Nitrosodiäthylharnstoff $NC_2H_5H.CO.N(NO)C_2H_5$ mit Zinkstaub und Essigsäure zu Aethylhydrazinharnstoff $C_2H_5H.CO.N:NH_2.C_2H_5$, indem je 30 g des Nitrosoharnstoffes in 180 g Alkohol gelöst und mit 120–150 g Zinkstaub gegeben werden. Die stets auf 8–12° gehaltene Flüssigkeit wird allmählich mit 60–70 g Eisessig und dann mit kohlensäurefreier, höchst conc. Natronlauge in einem Ueberschuss versetzt. Die entstandene alkoholische Schicht wird abgehoben und mit Aether ausgeschüttelt. Man verdampft den Aether und digerirt den Rückstand mit conc. Salzsäure auf dem Wasserbade. Es hinterbleibt ein Gemenge von salzsaurem Diäthylharnstoff und saurem Aethylhydrazinharnstoff, das man mit dem 3–4fachen Volumen rauchender Salzsäure 10–15 Stunden lang kocht. Dann kühlt man die Lösung mit Eis ab und leitet Salzsäuregas ein, wodurch nur salzsaures Aethylhydrazin gefällt wird. Man zerlegt dasselbe durch Kochen mit conc. Kalilauge und festes Aetzkali, entwässert die Base über Kalistücke und destillirt über Baryumoxyd (FISCHER, A. 199, 287).

Aetherisch, schwach nach Ammoniak riechende Flüssigkeit. Siedep.: 99,5° bei 700 mm. Sehr hygroskopisch. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Bildet an feuchter Luft dicke, weiße Nebel. Stark ätzend; zerstört rasch Kork und Kautschuk. Reducirt FEHLING'sche Lösung schon in der Kälte; ebenso Ag_2O und HgO . Wird von Bromwasser unter Stickstoffentwicklung zerstört. Fällt Metalloxyde. Gibt mit Chloroform und Kali Isonitrilreaktion. Wird von salpetriger Säure unter Entwicklung von Stickstoff und anderer Gase zersetzt. Liefert mit Jodäthyl ein Gemenge verschiedener Basen. Erzeugt mit Säurechloriden amidartige Derivate. Verbindet sich heftig mit Aldehyden unter Wasserabspaltung. Verbindet sich mit Diazobenzolsalzen zu Salzen des unbeständigen Diazobenzoläthylazids $C_6H_5N_2.N_2H_4(C_2H_5) = C_6H_5N_2.2HCl$. Feine, weiße Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Hinterlässt bei 110° das einfach-saure Salz $C_2H_5N_2.HCl$ als hornartige, amorphe, zerfließliche Masse. Das Sulfat krystallisirt aus Alkohol in feinen Blättern; es ist in Wasser sehr leicht löslich.

Oxalyldiäthylhydrazin $C_8H_{14}N_4O_2 = C_2O_2(C_2H_5N_2H_2)_2$. — *Bildung.* Aus Oxalhydrat und einer conc. wässrigen Aethylhydrazinlösung in der Kälte (FISCHER, A. 199, 287). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 204°. Löslich in heißem Wasser und Alkohol. Sehr leicht löslich in verdünnten Mineralsäuren und festen Alkalien, aber sehr wenig in NH_3 . Wird in alkalischer Lösung von CuO , Ag_2O und HgO unter Gasentwicklung zerstört.

Oxalyldiäthylnitrosohydrazin $C_8H_{12}N_6O_4 = C_2O_2(C_2H_5N_2H.NO)_2$. — *Bildung.* Entsteht sich auf Zusatz von $NaNO_2$ zu der nicht zu verdünnten schwefelsauren Lösung von Oxalyldiäthylhydrazin ab (FISCHER). — Feine Prismen (aus Wasser). Schmilzt bei 14–14,5° unter Zersetzung. Leicht löslich in heißem Wasser. Unlöslich in verdünnten Säuren, unzersetzt löslich in Alkalien und NH_3 . Gibt mit Phenol und Schwefelsäure Nitrosoreaktion.

Aethylhydrazinsulfonsäure $(C_2H_5)_2N_2H_2(SO_3H)$. — *Darstellung.* Man versetzt je 1 g fein gepulvertes Kaliumpyrosulfat $K_2S_2O_7$ allmählich mit 1 g wasserfreiem Hydrazin und erreicht zum Schluss die Mischung 1 Stunde lang auf 80–100°. Nach dem Erkalten wird die Mischung mit 15 g Wasser und 5 g $KHCO_3$ versetzt, erwärmt, bis die Kohlensäureentwicklung beginnt, und dann im Vacuum bei 60–70° verdunstet. Aus dem Rückstand wird durch Kochen in Alkohol das Kaliumsalz ausgezogen (FISCHER, A. 199, 300):

$$2C_2H_5N_2H_2 + K_2S_2O_7 = K_2SO_4 + C_2H_5N_2H.SO_3H.C_2H_5N_2H_2$$

$$C_2H_5N_2H.SO_3H.C_2H_5N_2H_2 + KHCO_3 = C_2H_5N_2H_2 + C_2H_5N_2H.SO_3K + H_2O + CO_2$$

$KC_2H_5N_2H.SO_3$. Feine Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, fast unlöslich in Aether. Zerfällt beim Kochen mit starken Säuren glatt in H_2SO_4 und Aethylhydrazin. Wird von Oxydationsmitteln schon in der Kälte in diazoäthansulfonsäures Kalium übergeführt.

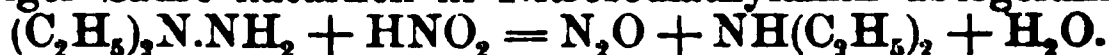
Diazoäthansulfonsäure $C_2H_5N_2NSO_3H$. — *Darstellung.* Man erhält das Kaliumsalz durch Versetzen einer conc. wässrigen Lösung von äthylhydrazinsulfonsäurem Kalium mit gelbem Silberoxyd (FISCHER).

$KC_2H_5N_2NSO_3$. In Wasser leicht löslich; wird aus der wässrigen Lösung durch Alkohol in feinen Blättchen oder Nadeln gefällt. Verpufft heftig beim Erhitzen. Entwickelt beim Erhitzen mit Säuren Stickstoff und SO_2 . Wird von Zinkstaub und Essigsäure glatt in Aethylhydrazinsulfonsäures Salz übergeführt.

1. Diäthylhydrazin $C_4H_{10}N_2 = (C_2H_5)_2N.NH_2$. *Darstellung.* 20 g Nitrosodiäthylharnstoff in 200 g Wasser gelöst, mit 150 g Zinkstaub und dann allmählich mit 150 g Essigsäure versetzt. Man hält die Temperatur auf 20–30°, und nur zuletzt auf 40–50°. Die Flüssigkeit wird durch HCl geklärt, heiß edulirt, mit Natron übersättigt und destillirt. Das Destillat wird durch HCl geklärt, heiß edulirt, mit Natron übersättigt und destillirt. Das Destillat setzt man an HCl und entfernt den Salmiak durch Krystallisation. Aus der Mutterlauge

wird durch festes Kali Diäthylhydrazin, gemengt mit Diäthylamin, gefällt. Man bindet bei Basen an Cyansäure und erhält beim Verdunsten zunächst Diäthylhydrazinharnstoff, der in Wasser und Alkohol ziemlich schwer löslich ist. Je 4 g des Harnstoffes werden 10—12 Stunden lang mit 15 g conc. Salzsäure im Rohr auf 100° erhitzt. Der Röhreninhalt wird verdunstet, der meiste Salmiak abgeschieden und die Mutterlauge mit festem Kali versetzt (FISCHER, A. 199, 308).

Aetherisch, schwach ammoniakalisch riechende Flüssigkeit. Siedep.: 96—99°. Sehr hygroskopisch. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether, CHCl_3 und Benzol. Eine starke Base. Die Salze sind in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich und krystallisiren schwierig. Reducirt FEHLING'sche Lösung nur in der Wärme (Unterschied von primären Hydrazinen): $2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N.NH}_2 + \text{O} = 2\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 + \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$. — Wird von HgO Teträthyltetrazon oxydirt. Versetzt man eine kalte verdünnte Lösung des Sulfates mit Natriumnitrit, so entweicht Stickoxydul, und es entsteht Diäthylamin, welches von der schwächeren, salpetriger Säure natürlich in Nitrosodiäthylamin übergeführt wird.



$(\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N}_2.\text{HCl})_2.\text{PtCl}_4$. Feine, gelbe Nadeln, leicht löslich in Wasser. — Das Pikrat ist etwas schwerer löslich in Wasser als die anderen Salze. Es krystallisirt in feinen, gelben Nadeln und zersetzt sich beim Kochen mit Wasser unter Stickstoffentwicklung.

Triäthylazoniumjodür $\text{C}_6\text{H}_{17}\text{N}_2\text{J} = (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}(\text{NH}_2)\text{J}$. — *Bildung.* Beim Digestion von 10 g (rohen) Diäthylhydrazin mit 15 g Jodäthyl. Das Produkt wird mit Aether gewaschen und dann mit conc. Kalilauge gekocht (E. FISCHER, A. 199, 316).

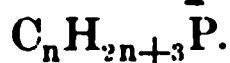
Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser und heissem Alkohol, unlöslich in Aether und conc. Alkalien. Durch Silberoxyd wird daraus die stark alkalisch reagirende, freie Base abgeschieden. Diese zerfällt bei höherer Temperatur grösstentheils in Diäthylhydrazin und Aethylen. — Behandelt man das Jodür längere Zeit mit Zinkstaub und verdünnter Schwefelsäure, so zerfällt es in HJ , NH_3 und Triäthylamin.

Teträthylazon $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{N}_4 = (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N.N:N.N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$. — *Bildung.* Man versetzt eine kalte, wässrige Lösung von Diäthylhydrazin allmählich mit gelbem Quecksilberoxyd (E. FISCHER, A. 199, 319).

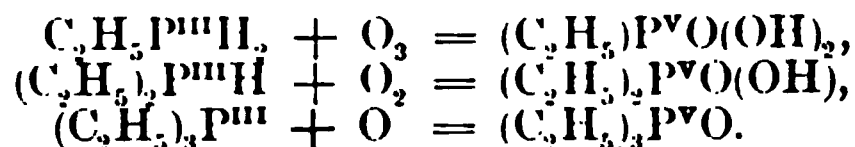
Lauchartig riechendes Oel. Erstarrt nicht bei -20° . Nicht destillirbar; zersetzt sich bei 135—140° unter Gasentwicklung. Mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. Verpufft beim raschem Erhitzen unter Entwicklung von Stickstoff und Diäthylamin. Reducirt auf Silberlösung mit Spiegelbildung. Starke Base; die Salze sind in Wasser leicht löslich und sehr unbeständig. Erwärmt man Teträthylazon mit verdünnter Salzsäure auf 70—80°, so tritt völlige Zerlegung in Aldehyd, Aethylamin, Diäthylamin und Stickstoff ein: $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{N}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_2\text{H}_4\text{O} + \text{C}_2\text{H}_5.\text{NH}_2 + (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH} + \text{N}_2$. — Bildet mit Jod eine explosive Verbindung.

$\text{C}_8\text{H}_{20}\text{N}_4.\text{HgCl}_2$. Krystallinischer Niederschlag. — $(\text{C}_8\text{H}_{20}\text{N}_4.\text{HCl})_2.\text{PtCl}_4$. Goldgelbe, schmelzbare Prismen. Löslich in Wasser. Die wässrige Lösung entwickelt beim Kochen genau die Menge des Stickstoffs; gleichzeitig entstehen Aldehyd und Diäthylamin.

XIII. Phosphine.



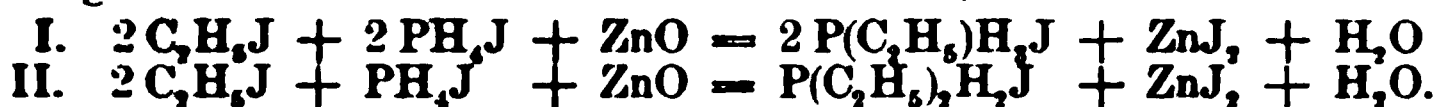
Die Phosphine entsprechen, ihrer Constitution nach, den Alkoholbasen. An ihrer Stelle können ein, zwei oder drei Atome H im PH_3 durch Alkoholradikale vertreten werden. In ihren Eigenschaften sind sie aber von Letzteren um ebenso verschieden, wie Phosphor vom Stickstoff. Die Phosphine sind flüchtige Flüssigkeiten, welche sich mit Säuren verbinden, aber auch negative Elemente begierig aufnehmen. Ihre Affinität zum Sauerstoff ist so gross, dass einige von ihnen sich an der Luft entzünden. Die Phosphine bilden dadurch den natürlichen Uebergang von den Alkoholbasen zu den Arsenalkylen. Wie Letztere sind sie in Wasser unlöslich und werden (durch rauchende Salpetersäure) in gleicher Weise oxydirt. Ein primäres Phosphin RPH_2 , den Amidbasen entsprechend, giebt hierbei eine zweibasische Säure, ein secundäres Phosphin R_2PH eine einbasische Säure und ein tertiäres Phosphin R_3P — ein indifferentes Oxyd. Die Oxyde R_3SbO verbinden sich mit Säuren):



Die primären, secundären und tertiären Phosphine verbinden sich zwar mit Säuren, die Salze sind aber meist sehr unbeständig und werden schon durch Wasser zerlegt. (A.)

der Phosphoniumbasen sind beständig.) Die tertiären Phosphine verbinden sich mit CS_2 zu krystallisirten Verbindungen: $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \cdot \text{CS}_2$ u. s. w.

Die Phosphine werden durch Erhitzen von Alkyljodüren mit Jodphosphonium $\text{PH}_3 \cdot \text{HJ}$ im Vakuum auf 150° dargestellt. Die Reaktionen verlaufen proportional den angewandten Mengen:



Man erhält also nur primäre und secundäre Phosphine. Uebergießt man das Produkt mit Wasser, so wird nur das Salz der primären Base zerlegt und das freie Aethylphosphin gewonnen. Zum Rückstande giebt man Natronlauge und erhält nun auch die tertiäre Base. Die tertiären Phosphine gewinnt man aus Chlorphosphor und Zink:

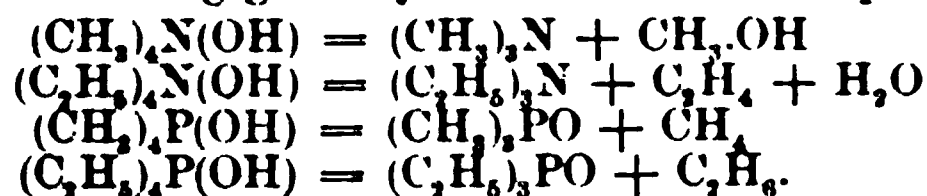


Die Phosphine verbinden sich direkt mit Alkyljodüren zu Jodüren von Phosphoniumbasen PJ , welche in jeder Hinsicht den Jodüren der Ammoniumbasen entsprechen. Wie diese nur von Silberoxyd zerlegt werden, geben auch die Jodüre der Phosphoniumbasen bei gleicher Behandlung stark caustische, in Wasser leicht lösliche, nicht flüchtige Salze, dem Aetzkali durchaus vergleichbar. Da nun auch die analogen Arsen- und Antimonverbindungen ein ganz übereinstimmendes Verhalten zeigen, so sieht man, dass diese Körpern



in der Auffassung von vier Alkoholradikalen die spezifischen Unterschiede der Elemente Stickstoff, Phosphor, Arsen und Antimon völlig verwischt hat.

Bei der Zersetzung der Phosphoniumbasen durch trockne Destillation macht sich die Gegenwart des Phosphors geltend. Die Ammoniumbasen liefern hierbei Nitril, die Phosphoniumbasen hingegen Oxyde des tertiären Phosphins:



Die Methylreihe ist außerdem eine dem Kakodyl entsprechende Verbindung $\text{P}(\text{CH}_3)_3$.

Methylphosphin CH_3PH_2 (HOFMANN, B. 4, 605). — Wird auch gebildet beim Erhitzen von Chloroform mit PH_3J und ZnO (HOFMANN, B. 6, 302). — Heftig riechendes Gas bei 0° und $1\frac{1}{4}$ Atmosphären Druck flüchtig. Siedep.: -14° bei 758,5 mm. Bildet mit Luft Dämpfe und entzündet sich, wenn es dabei gelinde erwärmt wird. 1 Vol. Gas bei 0° 70 Vol. Methylphosphin. Wird von conc. Salzsäure und noch leichter von Jodwasserstoff verschluckt. Es entstehen krystallisirte Salze $\text{CH}_3\text{PH}_2 \cdot \text{HJ}$ u. a., welche schon durch Wasser gespalten werden. — $\text{CH}_3\text{PH}_2 \cdot \text{HCl}$. Vierseitige Blättchen, mit Wasser zerfließend. — $\text{CH}_3\text{PH}_2 \cdot \text{HJ}$. Blättchen.

Methylphosphinsäure $\text{CH}_3\text{PO}(\text{OH})_2$ (H., B. 5, 106). — *Darstellung.* Man leitet Methylphosphin in rauchende Salpetersäure und verdunstet die Lösung im Wasserbade.

Man erhält leicht lösliche Krystalle, Schmelzp.: 105° ; verflüchtigt sich zum Theil bei 100° . Sehr beständig: Königswasser ist ohne Wirkung auf die Säure. (Unterschied von der isomeren Methylphosphorigen Säure.) Die neutralen Salze reagiren alkalisch, die sauren sauer.

$\text{CH}_3\text{PO}_3\text{H}_2$, leicht löslich in Wasser, wird durch Alkohol in mikroskopischen Nadeln gefällt. $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{PO}_3)_2$, Niederschlag, unlöslich in Wasser. — Ag_3A , amorpher Niederschlag.

Chlorphosphor PCl_3 wirkt lebhaft auf die Säure und erzeugt das Chlorid CH_3POCl_2 . Dieses ist krystallinisch, schmilzt bei 32° und siedet bei 163° . Von Wasser wird es zerlegt und zerfällt in HCl und Methylphosphinsäure zersetzt (B. 6, 306).

Dimethylphosphin $(\text{CH}_3)_2\text{PH}$. — Bei 25° siedende Flüssigkeit; entzündet sich sofort in der Luft (H., B. 4, 610).

Bei Behandlung mit rauchender Salpetersäure oxydirt das salzsaure Salz zu Dimethylphosphinsäure $(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{OH})_2$ (H., B. 5, 109). — Paraffinartige Krystallmasse, in Wasser sehr leicht löslich. Schmelzp.: 76° , unzersetzt flüchtig. Einbasische Säure. — $(\text{CH}_3)_2\text{PO}_2\text{Ag}$, in Wasser leicht lösliche Nadeln.

Chlorphosphor erzeugt mit der Säure das Chlorid $(\text{CH}_3)_2\text{POCl}$, Krystalle, die bei 100° schmelzen und bei 204° siedend. Von Wasser wird das Chlorid weniger heftig zerlegt als das der Methylphosphinsäure (H., B. 6, 307).

Trimethylphosphin $(\text{CH}_3)_3\text{P}$ (HOFMANN, CAHOUS, A. 104, 29). — *B* Beim Erhitzen von Schwefelkohlenstoff und Jodphosphonium auf 140° : $3\text{CS}_2 + = (\text{CH}_3)_3\text{PHJ} + 3\text{H}_2\text{S} + 3\text{PSJ}$ (?) (DRECHSEL, J. pr. (2) 10, 180). — *Darstellung* PCl_3 und $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$. — Unerträglich riechende Flüssigkeit, in Wasser unlöslich. $40-42^\circ$. — $(\text{CH}_3)_3\text{PO}$, zerfließliche Krystalle. — $[(\text{CH}_3)_3\text{PHCl}]_3\text{PtCl}_4$, undeutlich kryst. Niederschlag. — $(\text{CH}_3)_3\text{PS}$, vierseitige Prismen, Schmelzp.: 105° . — $(\text{CH}_3)_3\text{PSe}$, Schmelz. — $2(\text{CH}_3)_3\text{P.PtCl}_2$ (CAHOUS, GAL, Z. 1870, 662).

Tetramethylphosphoniumjodür $(\text{CH}_3)_4\text{PJ}$. — *Bildung*. Aus $(\text{CH}_3)_3\text{P}$ und $(\text{HOFMANN, CAHOUS, A. 104, 31})$; durch Erhitzen von 1 Mol. PH_4J mit 3 Mol. Geist auf 180° neben $(\text{CH}_3)_3\text{P}$ (HOFMANN, B. 4, 208). — Glänzende Krystalle mit Ag_2O das stark caustische Tetramethylphosphoniumhydrat $(\text{CH}_3)_4\text{P}(\text{OH})_4$ welches sich bei der Destillation zersetzt in $(\text{CH}_3)_3\text{PO}$ und CH_4 . — $[(\text{CH}_3)_4\text{P.C}$ Oktaeder, unlöslich in Wasser. — $(\text{CH}_3)_4\text{P.Cl.AuCl}_3$.

Dimethylphosphor $(\text{CH}_3)_2\text{P}$ entsteht, neben Trimethylphosphin, beim Uel von Chlormethyl über erhitztes Phosphorcalcium (THÉNARD) oder aus Phosphor und Jodmethyl (HOFMANN, CAHOUS, A. 104, 4). — Uebelriechende Flüssigkeit; 250° . Unlöslich in Wasser, entzündet sich an der Luft. Durch Oxydation gel eine Säure über. Mit Salzsäure tritt zunächst Verbindung und dann Zersetzung $10(\text{CH}_3)_2\text{P} + 6\text{HCl} = 6(\text{CH}_3)_3\text{P.HCl} + (\text{CH}_3)_2\text{P}_4$ (gelbes Pulver).

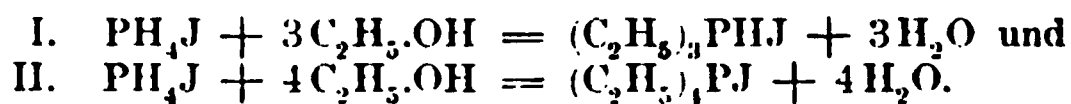
2. Aethylphosphin $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{PH}$ (HOFMANN, B. 4, 432). Entsteht auch aus A bromid, PH_4J und ZnO (HOFMANN, B. 6, 302). — Siedep.: 25° ; reagirt nicht auf F farben, bleicht den Kork wie Chlor. Wird durch Chlor, Brom oder rauchende F säure entzündet. — $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{PH.HJ}$, vierseitige Tafeln, wird durch Wasser völlig zersetzt. Alkohol bewirkt theilweise Zersetzung.

Aethylphosphinsäure $\text{C}_2\text{H}_5\text{PO}(\text{OH})_2$. — In Wasser äußerst lösliche K die bei 44° schmelzen und unzersetzt sieden (H., B. 5, 110). — $\text{C}_2\text{H}_5\text{PO}_3\text{Ag}_2$, gelb liches Pulver.

Diäthylphosphin $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PH}$ (H., B. 4, 433). Penetrant (aber anders als phosphin) riechende Flüssigkeit; Siedep.: 85° ; leichter als Wasser. Zieht begierig stoff an, so dass Entzündung eintreten kann. Seine Verbindung mit Säuren kryst schwierig. Verbindet sich direkt mit Schwefel und mit Schwefelkohlenstoff zu 1 Verbindungen.

Diäthylphosphinsäure $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PO}(\text{OH})$ ist flüssig (H., B. 5, 110). — A PO_3 , feine Nadeln.

Triäthylphosphin. — *Bildung*. Aus Phosphornatrium und Jodäthyl (B. 1855, 590); beim Erhitzen von Phosphor, Jodäthyl und Zink auf 160° (HOFMANN, 1, 4); $1. 8\text{C}_2\text{H}_5\text{J} + \text{P}_2 + 3\text{Zn} = 2[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P.HJ}]\text{ZnJ}_2 + 2\text{C}_2\text{H}_4 + 2\text{ZnJ}_2$ und $2. + \text{P}_2 + 3\text{Zn} = 2[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P}]\text{ZnJ}_2 + 2\text{ZnJ}_2$; aus PCl_3 und $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (CAHOUS MANN, A. 104, 1; Spl. 1, 2). — *Darstellung*. Man erhitzt 1 Mol. PH_4J und 3 Mol. 8 Stunden lang auf 180° . Die Reaktion erfolgt ausschliesslich nach den Gleichungen:

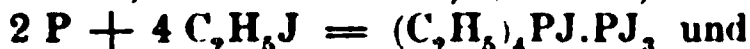


Der Röhreninhalt wird in Wasser gelöst und durch Aetzkali Triäthylphosphin abge (HOFMANN, B. 4, 207). — Betäubend riechende, in Wasser unlösliche Flüssigkeit. $127,5^\circ$ bei 744 mm; spec. Gew. = 0,812 bei $15,5^\circ$. Entzündet sich im Chlorgase weilen auch im Sauerstoff. Verbindet sich direkt mit O, S, Se und mit Säuren Salze sind meist zerfließlich. — $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{PHCl}]_3\text{PtCl}_4$. — $2[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P.HJ}]\text{ZnJ}_2$ entsteht $2(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{PJ.ZnJ}_2$ beim Erhitzen von Jodäthyl und Phosphorzink auf 180° (CAHOUS, 331; DRECHSEL, FINKELSTEIN, B. 4, 352). — Krystalle.

Beim Kochen von Triäthylphosphin mit Platinchloridlösung entstehen zwei Verbindungen $2(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P.PtCl}_2$, die durch Aether getrennt werden können. 1 bleibt ein weißer Körper, während aus dem Aether gelbe Prismen kryst. Durch Erhitzen mit Alkohol auf 100° geht der gelbe Körper in den weißen über wenn man eine ätherische Lösung des gelben Körpers mit $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{P}$ versetzt. D Körper ist unlöslich in Wasser und schmilzt bei 150° . Wird er mit Wasser und (gekocht, so entsteht die Verbindung $4(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P.PtCl}_2$, welche aber leicht Triäthyl phosphin verliert und in den weißen Körper $2(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P.PtCl}_2$ übergeht. Beide verbinden sich direkt mit 2 Atomen Brom oder Jod. — $2(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P.PtCl}_2$ (C. GAL, Z. 1870, 350, 437).

Triäthylphosphinoxid $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{PO}$. — *Bildung*. Bei der Oxydation des 3 phosphins an der Luft durch Salpetersäure oder Quecksilberoxyd; aus Aethylphosphin

brid $\text{Cl}_2\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ und Zinkäthyl (WICHELHAUS, *B.* 1, 80). — *Darstellung.* Man thl. weißen Phosphor mit 13 Thl. $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ 24 Stunden lang auf 180° und kocht dann reinhalt so lange mit Alkohol (97%), bis die Flüssigkeit farblos ist. Nun wird der abdestillirt und der Rückstand mit 4 Thl. Aetzkali aus einer kupfernen Retorte destillirt (CRAFTS, SILVA, *Z.* 1871, 359). CARIUS, (*A.* 137, 119) giebt die (unwahrscheinlichen) Reactionen:



Die Nadeln, Schmelzp.: $52,9^\circ$ (PEBAL, *A.* 120, 194); Siedep.: $242,9^\circ$ (CRAFTS, SILVA). In Wasser und Alkohol in jedem Verhältniss löslich; scheidet sich daraus beim Verdampfen zunächst flüssig aus. Verflüchtigt sich mit den Wasserdämpfen nur sehr wenig. Unlöslich in Cl_2 , Br , H_2S , Na sind ohne Wirkung.

$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{PO.ZnJ}_2$, monokline Krystalle, Schmelzp.: 99° (HOFMANN, *A. Spl.* 1, 11). $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{PO.CuSO}_4$, grüne, vierseitige Prismen (PEBAL). — $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{PO}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{PCl}_2$, 'äußerst seltene Krystallnadeln, welche beim Ueberleiten von trockenem Chlorwasserstoff über geschmolzenes Triäthylphosphinoxid entstehen (HOFMANN, *A. Spl.* 1, 19). Nach CRAFTS, SILVA (*l. c.*) hierbei die bei $127,5^\circ$ schmelzende Verbindung $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{PO.HCl}$. — $3(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{PO}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{PCl}_2$, orangerothe, monokline, sechseckige Tafeln. Entsteht aus $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{PO}$ und einer Lösung von PtCl_4 in absolutem Alkohol (HOFMANN). — $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{PS}$, hexagonale Prismen, Schmelzp.: 112° . $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{PSe}$, bei 112° schmelzende Krystalle.

Triäthylphosphoniumjodür $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{PJ}$. — *Bildung.* Aus $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P}$ und $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$; oder Phosphorzink und Jodäthyl oder PH_3HJ und Alkohol (s. Triäthylphosphin). — In Wasser sehr lösliche Krystalle, die durch Kalilauge nicht verändert werden (HOFMANN, *A.* 104, 15). — Mit Silberoxyd erhält man daraus die freie Phosphoniumbase $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{P}(\text{OH})$, eine zerfließliche, stark kaustische Krystallmasse, dem Aetzkali gleich. Sie zersetzt sich bei der Destillation unter Bildung von Triäthylphosphinoxid. Ihre Salze sind sehr zerfließlich.

— $2(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{P}(\text{OH}).\text{ZnCl}_2$. *Bildung.* Aus POCl_3 und Zinkäthyl. Tetragonale Prismen, in Wasser leicht löslich. — $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{P}(\text{OH}).\text{AuCl}_3$ (H., C.). — J_2 , braune Blätter. Schmelzp.: $66-67^\circ$ (JÖRGENSEN, *J.* 1871, 770); — $2(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{PJ.ZnJ}_2$, braun; — $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{PJ.TlJ}_3$ (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2], 6, 82).

Diäthyltriäthylphosphoniumchlorür $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl.P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}$. — *Bildung.* Durch Vereinigung von Triäthylphosphin mit überschüssigem Aethylenchlorid in der Kälte (HOFMANN, *A. Spl.* 1, 276). — Nadeln. Durch Silberoxyd entsteht daraus die Oxyäthylbase $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH}).\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{OH}$. — $[\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl.P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}]_2.\text{PtCl}_4$. Orangegelbe Nadeln.

Diäthyltriäthylphosphoniumbromür $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br.P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Br}$. — *Darstellung.* Aus $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ und überschüssigem Aethylenbromid bei gewöhnlicher Temperatur (HOFMANN, *A. Spl.* 1, 276). — Rhombendodekaeder. Schmilzt unter Zersetzung bei 235° . — Silbersalze sind in der Kälte, der Verbindung nur ein Bromatom; mit Silberoxyd entsteht sofort die Oxyäthylbase $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH}).\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{OH}$. Erhitzt man das Bromid mit Natrium und Wasser auf 100° , so bildet sich das Acetat der Vinylbase $\text{C}_2\text{H}_3\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$. — Von Zink und Schwefelsäure wird das Bromid in Tetraäthylphosphoniumbromür übergeführt. — Das Bromid $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br.P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Br}$ kann mit alkoholischem Wasser unter Zersetzung gekocht werden; durch ammoniakalische Silberlösung werden ihm leicht beide Bromatome entzogen. — Es verbindet sich mit $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, $\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, $\text{Sb}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ zu Bromüren zweisäuriger Basen $\text{P}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_6\text{Br}_2$, ... — Die freie Base $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br.P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{OH}$ gewinnt man durch Zerlegen des Sulfates mit Baryt. Sie ist unbeständig und zerfällt rasch in die Oxyäthylbase um.

$\text{C}_2\text{H}_4\text{Br.P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}_2.\text{PtCl}_4$, hellorange gelbe, monokline Prismen. Ziemlich schwer löslich in Wasser, leicht in heissem. — $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br.P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl.AuCl}_3$, schwer löslich in Wasser. — $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{J}$, Schuppen; schwer löslich in kaltem Wasser. — Das Sulfat bildet in Wasser lösliche Nadeln.

Methylnische Phosphorbasen. Methyltriäthylphosphoniumjodür $(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{PJ}$. — *Bildung.* Aus $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ und CH_3J (CAHOURS, HOFMANN, *A.* 104, 26). Krystalle. — $(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{PJ.PtCl}_4$, Oktaeder; unlöslich in Alkohol.

Methyltriäthylphosphoniumchlorür $(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}$. — *Bildung.* Neben $\text{P}_2\text{CH}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_6\text{Cl}_2$ aus Methylchlorid CH_3Cl und $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ (HOFMANN, *A.* 457); beim Zerlegen der Verbindung von $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ und CCl_4 mit Wasser (H., *l. c.*) $(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}.\text{PtCl}_4$. In Wasser schwer lösliche Nadeln.

Methyltriäthylphosphoniumjodür $(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{PJ}$. — *Bildung.* Aus $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ und CH_3J (HOFMANN, *J.* 1860, 341). — Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol.

Durch Silbersalze und selbst durch Silberoxyd wird nur ein Jodatome eliminirt. — *Bildung* von $(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{OH}$ etc. — $2(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{PJ.PtCl}_4$. Schwer lösliche Nadeln.

Trimethyläthylphosphoniumjodür $(\text{CH}_3)_3(\text{C}_2\text{H}_5)\text{PJ}$. Krystalle (CAHOURS, HOFMANN, A. 104, 33). — $2\text{PC}_3\text{H}_{14}\text{Cl.PtCl}_4$, Oktaëder.

3. Isopropylphosphine (HOFMANN, B. 6, 294). Isopropylphosphin $\text{C}_3\text{H}_7\text{PH}_2$. Siedep.: 41° . Leichter als Wasser und darin unlöslich.

Isopropylphosphinsäure $\text{C}_3\text{H}_7\text{PH}_2\text{O}_3$. — Paraffinartige Masse. Schmelzp.: bis 70° . Löslich in Wasser (H., B. 6, 304).

Diisopropylphosphin $(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{PH}$. Siedep.: 118° . — Die Diisopropylphosphinsäure $(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{PO}(\text{OH})$ ist ölig, in Wasser unlöslich.

Triisopropylphosphin $(\text{C}_3\text{H}_7)_3\text{P}$. Flüssig. — $(\text{C}_3\text{H}_7)_3\text{P.HJ}$. Schöne Krystalle; unlöslich in Wasser.

Tetraisopropylphosphoniumjodür $(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{PJ}$. Würfel und Oktaëder.

Methylisopropylphosphin $(\text{CH}_3)(\text{C}_3\text{H}_7)\text{PH}$. — *Bildung*. Aus $\text{C}_3\text{H}_7\text{PH}_2$ und CH_3J (H., B. 6, 299). — Siedep.: $78-80^\circ$.

4. Isobutylphosphine (HOFMANN, B. 6, 296). — Isobutylphosphin $\text{C}_4\text{H}_9\text{PH}$. Siedep.: 85° .

Isobutylphosphinsäure $\text{C}_4\text{H}_9\text{PH}_2\text{O}_3$ (H., B. 6, 304). Paraffinartig. Schmelzp.: 106° . — $\text{Ag}_2\text{C}_4\text{H}_9\text{PO}_3$. Amorpher Niederschlag.

Diisobutylphosphin $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{PH}$. Siedep.: 153° .

Diisobutylphosphinsäure $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{PO}(\text{OH})$ ist ein Oel; ihr Silbersalz ist amorph.

Triisobutylphosphin $(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{P}$. Siedep.: 215° .

Tetraisobutylphosphoniumjodür $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{PJ}$. Krystallinisch.

Isopropylisobutylphosphin $(\text{C}_3\text{H}_7)(\text{C}_4\text{H}_9)\text{PH}$. — *Bildung*. Aus $\text{C}_3\text{H}_7\text{PH}_2$ und $\text{C}_4\text{H}_9\text{J}$ (H., B. 6, 300). Siedep.: $139-140^\circ$.

Aethylisopropylisobutylphosphin $(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_3\text{H}_7)(\text{C}_4\text{H}_9)\text{P}$. Siedep.: 190° . — $\text{C}_9\text{H}_{21}\text{P.HJ}$. Krystalle.

Methyltriisobutylphosphoniumjodür $(\text{CH}_3)(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{PJ}$. Krystalle (H., B. 6, 300).

Methyläthylisopropylisobutylphosphoniumjodür $(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_3\text{H}_7)(\text{C}_4\text{H}_9)\text{PJ}$. Krystalle.

5. Isoamylphosphine (HOFMANN, B. 6, 297). — Isoamylphosphin $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{PH}$. Siedep.: $106-107^\circ$.

Isoamylphosphinsäure $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{PH}_2\text{O}_3$. Rhombische Blättchen. Schmelzp.: 106° . Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in Alkohol. — $\text{Ag}_2\text{C}_5\text{H}_{11}\text{PO}_3$. Amorph (H., B. 6, 300).

Diisoamylphosphin $(\text{C}_5\text{H}_{11})_2\text{PH}$. Siedep.: $210-215^\circ$. $(\text{C}_5\text{H}_{11})_2\text{PH.HJ}$.

Diisoamylphosphinsäure $(\text{C}_5\text{H}_{11})_2\text{PO}(\text{OH})$ ist ölig.

Triisoamylphosphin $(\text{C}_5\text{H}_{11})_3\text{P}$. Siedep.: 300° .

Triisoamylphosphinoxid $(\text{C}_5\text{H}_{11})_3\text{PO}$. Krystallinisch. Schmelzp.: $60-65^\circ$.

Tetraisoamylphosphoniumjodür $(\text{C}_5\text{H}_{11})_4\text{PJ}$. Krystallinisch.

Trimethylisoamylphosphoniumjodür $(\text{CH}_3)_3(\text{C}_5\text{H}_{11})\text{PJ}$. Nadeln (aus absolutem Alkohol) (CAHOURS, HOFMANN, A. 104, 34). — $2(\text{C}_8\text{H}_{20}\text{PCl}).\text{PtCl}_4$. Orangegelbe Nadeln, unlöslich in Wasser.

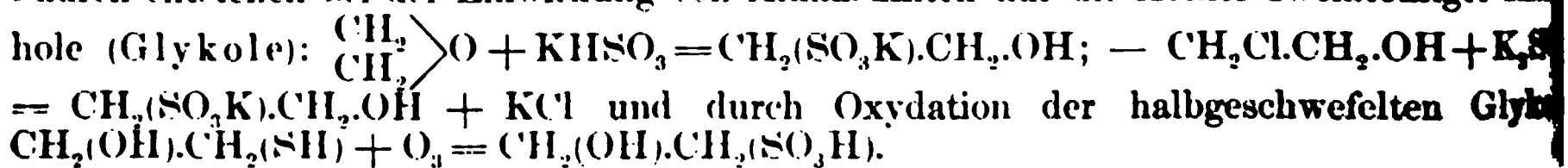
Triäthylisoamylphosphoniumjodür $(\text{C}_2\text{H}_5)_3(\text{C}_5\text{H}_{11})\text{PJ}$. Krystalle (C., H.). — $2(\text{C}_{11}\text{H}_{26}\text{PCl}).\text{PtCl}_4$. Prismen. Ziemlich löslich in Wasser, weniger in Alkohol.

6. Normaloctylphosphin $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{PH}_2$ (MÖSLINGER, A. 185, 65). — *Bildung*. Aus (Heracleumöl-) Octyljodür, PH_4J und ZnO bei 170° . — Siedep.: $184-187^\circ$; spec. Gew.: 0,8209 bei 17° . — $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{P.HJ}$. Krystallinisch, löslich in Aether.

XIV. Sulfonsäuren der Alkohole



Die Alkohole verbinden sich direkt mit Schwefelsäureanhydrid zu sehr beständigen Sulfonsäuren. $\text{CH}_3.\text{CH}_2.\text{OH} + \text{SO}_3 = \text{CH}_3(\text{SO}_2.\text{OH}).\text{CH}_2.\text{OH}$. Die Salze dieser Säuren sind ebenfalls sehr beständig und zersetzen sich erst in hoher Temperatur. Diese Säuren entstehen bei der Einwirkung von Alkalisulfiten auf die Aether zweiatomiger Alkohole (Glykole):



Durch weiteres Behandeln mit SO_3 kann man noch ein ferneres Molekül SO_3 an die Alkohol-sulfonsäuren anlagern $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})(\text{SO}_3\text{H}) + \text{SO}_3 = \text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})(\text{SO}_3\text{H})_2$.

In der Methylreihe sind sogar Sulfonsäuren von Mercaptanen bekannt. Die-
hen entstehen natürlich nicht bei der Einwirkung von SO_3 auf Mercaptane (s. d.)

1. Oxymethansulfonsäure $\text{CH}_3(\text{OH})(\text{SO}_3\text{H})$ (MÜLLER, B. 6, 1031). — *Bildung.* Aus Holzgeist und rauchender Schwefelsäure. — Die freie Säure krystallisirt und ist sehr beständig. Das Kalisalz krystallisirt wasserfrei in rhombischen Krystallen.

Eine damit isomere Säure entsteht nach JAZUKOWITSCH (Z. 1871, 235) beim Erhitzen von trichlormethylsulfonsäurem Kali mit Kalilösung auf 120° : $3\text{CCl}_3\text{SO}_3\text{K} + 16\text{KHO} = \text{CH}_3\text{SO}_3\text{K} + 9\text{KCl} + 2\text{K}_2\text{CO}_3 + 2\text{K}_2\text{SO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$. — Das Kalisalz $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{K}$ ist in Wasser sehr schwer löslich. Es krystallisirt in Krusten, reagirt neutral und giebt mit BaCl_2 einen Niederschlag von BaSO_4 . Die freie Säure existirt nicht, sie zerfällt in CO , H_2SO_4 ... (Theoretisch kann es keine mit der Oxymethansulfonsäure isomere Säure geben.)

Schwefelsäureanhydrid wirkt sehr heftig auf Holzgeist ein. Wahrscheinlich entsteht zunächst eine Säure $\text{CH}(\text{SO}_3\text{H})_2(\text{O}.\text{SO}_3\text{H})$, die aber schon beim Kochen mit Wasser zerfällt in H_2SO_4 und

Oxymethandisulfonsäure $\text{CH}(\text{OH})(\text{SO}_3\text{H})_2$. Die Säure ist zweibasisch und sehr beständig. — $\text{CH}_2\text{S}_2\text{O}_7\text{K}_2$. Nadeln. Das Baryumsalz wird aus dem Kalisalz durch Erhitzen mit BaCl_2 erhalten (MÜLLER).

Oxymethantrisulfonsäure $\text{C}(\text{OH})(\text{SO}_3\text{H})_3$ (ALBRECHT, A. 161, 139). — *Bildung.* Versetzt man eine Lösung von methylmercaptantrisulfonsäurem Kali mit Brom, so krystallisirt das Kalisalz der Oxymethantrisulfonsäure $\text{C}(\text{OH})(\text{SO}_3\text{K})_3 + \text{H}_2\text{O}$ in Nadeln aus. $3\text{CH}_3\text{SH}(\text{SO}_3\text{K})_3 + 8\text{Br} + 5\text{H}_2\text{O} = \text{C}(\text{OH})(\text{SO}_3\text{K})_3 + 8\text{HBr} + \text{H}_2\text{SO}_4$. Das Kalisalz löst sich bei 21° in 81 Thle. Wasser. Aus seiner heißen Lösung wird durch BaCl_2 das Barytsalz $\text{C}(\text{OH})(\text{SO}_3)_3\text{Ba}_3.8\text{H}_2\text{O}$ in Blättchen gefällt. Die freie Säure ist eine äußerst zerfließliche Krystallmasse. Sie giebt mit FeCl_3 keine Farbenreaktion.

$\text{NH}_4\text{C}(\text{OH})(\text{SO}_3)_3$. Dünne Tafeln. — $2\text{Hg}_3(\text{CHS}_3\text{O}_{10})_2.3\text{HgO} + 15\text{H}_2\text{O} = 2\text{Ph}_3\text{As}_2 + 2\text{CH}_3\text{H}_3\text{O}_2 + 8\text{H}_2\text{O} = 4\text{K}_3\text{CHS}_3\text{O}_{10}.\text{Pb}(\text{CS}_3\text{O}_{10}\text{K})_2 + 6\text{H}_2\text{O}$. Würfel. — $\text{Ag}_3\text{CHS}_3\text{O}_{10} + \text{H}_2\text{O}$. Nadeln; äußerst leicht löslich in heißem Wasser.

Methylmercaptantrisulfonsäure $\text{C}(\text{SH})(\text{SO}_3\text{H})_3$. — *Bildung.* Beim anhaltenden Kochen von CS_2 mit einer Lösung von Kaliumsulfid: $\text{CS}_2 + 3\text{K}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{C}(\text{SH})(\text{SO}_3\text{K})_3 + \text{K}_2\text{S} + \text{KHO}$. Bei der Einwirkung von CSCl_2 auf eine Lösung von K_2SO_3 : $\text{CSCl}_2 + 3\text{K}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{C}(\text{SH})(\text{SO}_3\text{K})_3 + 2\text{KCl} + \text{KHO}$ (ALBRECHT, A. 161, 146). Aus CS_2 und K_2SO_3 . — *Darstellung.* Man trägt Perchlormethylmercaptan CCl_3S in eine kalt gehaltene, concentrirte Lösung von Kaliumsulfid ein. Beim Umkrystallisiren des ausgeschiedenen Krystallbreis aus Wasser erhält man große trikline Krystalle des Kaliumsalzes $\text{C}(\text{SH})(\text{SO}_3\text{K})_3 + \text{H}_2\text{O}$. — $\text{CSCl}_2 + 4\text{K}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{C}(\text{SH})(\text{SO}_3\text{K})_3 + 4\text{KCl} + \text{KHSO}_4$ (ALBRECHT, A. 162, 129).

Das Kaliumsalz löst sich bei 12° in 52 Thle. Wasser. Die anderen Salze der Säure sind wenig beständig. Auch die freie, syrupförmige Säure ist leicht zersetzbar, sie giebt mit Jodchlorid eine tiefblaue Färbung.

Methylmercaptandisulfonsäure $\text{CH}(\text{SH})(\text{SO}_3\text{H})_2$ entsteht beim Kochen der freien Sulfonsäure oder ihres Bleisalzes mit Essigsäure: $\text{C}(\text{SH})(\text{SO}_3\text{H})_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}(\text{SH})(\text{SO}_3\text{H})_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$. — $\text{CH}(\text{SH})(\text{SO}_3\text{K})_2.1/2\text{H}_2\text{O}$. Krystallkrusten. — $\text{CH}(\text{SO}_3)_2\text{S}.\text{Pb}_3.8\text{H}_2\text{O}$. Kleine Tafeln. — Die freie Säure giebt mit Eisenchlorid eine blaue Färbung. Sie fällt Chloroform und basisch-essigsaures Blei (Unterschied von der Trisulfonsäure) (ALBRECHT).

Dichloroxymethansulfonsäure $\text{CCl}_2(\text{OH})(\text{SO}_3\text{H})$. — Das Kaliumsalz bildet sich bei der Einwirkung von Cyankaliumlösung auf Trichlormethylsulfonsäurechlorid. $\text{CCl}_3\text{SO}_3\text{Cl} + \text{CNK} + \text{H}_2\text{O} = \text{CCl}_2(\text{OH})(\text{SO}_3\text{K}) + \text{CycI} + \text{HCl}$ (LOEW, Z. 1868, 518). — Die freie Säure krystallisirt in zerfließlichen Nadeln. Sehr leicht zersetzbar.

$\text{CCl}_2\text{H}(\text{SO}_3\text{K})$. Rhombische Tafeln. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser. Beim Kochen mit Kalilauge werden KCl und K_2SO_4 gebildet.

2. Isäthionsäure $\text{C}_2\text{H}_6\text{SO}_4 = \text{CH}_2(\text{OH}).\text{CH}_2(\text{SO}_3\text{H})$. — *Bildung.* Beim Kochen von Äthion-säure mit Wasser. $\text{C}_2\text{H}_6\text{S}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_2\text{H}_6\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$. Bei der Einwirkung von SO_3 auf absoluten Alkohol, Aether (MAGNUS, A. 6, 163), oder äthylschwefelsauren Aether (MEYER, A. 143, 196). Beim Erhitzen von Äthylenoxyd mit Kaliumbisulfidlösung (LOEW, Z. 1868, 518): $(\text{CH}_2)_2\text{O} + \text{HSO}_3\text{K} = \text{CH}_2(\text{OH}).\text{CH}_2\text{SO}_3\text{K}$ (ERLENMEYER, DARMSTÄDTER, Z. 1868, 342). Beim Erhitzen von salzsaurem Glykol mit Kaliumsulfidlösung auf 180° : $\text{HOCH}_2.\text{CH}_2\text{Cl} + \text{KSO}_3\text{K} = \text{CH}_2(\text{OH}).\text{CH}_2\text{SO}_3\text{K} + \text{KCl}$ (COLLIER, A. 148, 107). Bei der Oxydation von Thioglykol mit Salpetersäure: $\text{CH}_2(\text{OH}).\text{CH}_2(\text{SH}) + \text{O}_3 = \text{CH}_2(\text{OH}).\text{CH}_2(\text{SO}_3\text{H})$ (CARPIS, A. 124, 260).

Darstellung. 1. Man leitet die Dämpfe von SO_3 in absoluten Alkohol (oder Aether), w durch Kochsalz und Eis gekühlt wird, verdünnt die gelbe, ölige Masse mit Wasser und zur Zerstörung der Aetherschwefelsäure und Aethionsäure. Dann sättigt man mit Baryumcarbonat (LIEBIG, A. 13,32).

2. Man mengt trockenes äthylschwefelsaures Baryum mit dem gleichen Gewicht Schwefel anhydrid, verjagt den Ueberschuss des Anhydrids durch Erwärmen im Wasserbade und kocht Masse einige Stunden mit Wasser. Die freie Schwefelsäure wird durch BaCO_3 entfernt, Lösung mit K_2CO_3 genau ausgefällt und eingedampft. Alkohol zieht nun reines isäthion Kalium aus (MEVES).

3. Man sättigt SO_3HCl mit Aethylen und zerlegt das gebildete Aethionsäurechlorid durch Kochen mit Wasser (CLAESSON, J. pr. [2] 19, 254).

Die Isäthionsäure bildet einen stark sauren Syrup. Sie zeichnet sich von der meren Aethylschwefelsäure durch große Beständigkeit aus. Ihre Salze können ohne Zersetzung bis auf 200° erhitzt werden.

Salze: REGNAULT, A. 25, 33. — Das Ammoniaksalz schmilzt bei 130° und geht bei $230\text{--}240^\circ$ in diisäthionsaures Ammoniak über; daneben entsteht ein Salz $\text{C}_4\text{H}_8\text{S}_2\text{O}_7 \cdot \text{NH}_4$ (B. 12, 1604). — $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_4\text{K}$. Rhombische Säulen oder Blättchen, die zwischen $300\text{--}320^\circ$ schmelzen. Giebt, mit Kali geschmolzen, Acetylen, neben Wasserstoff und Kaliumsulfid (THELOT, Z. 1869, 682). — $(\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_4)_2\text{Ba}$. Blättchen, in Wasser leicht löslich; löslich in Thln. Alkohol (von 60%) bei 14° (CARL). Schmelzp.: 320° . — $(\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_4)_2\text{Cu} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Oktaeder.

Chlorid der Isäthionsäure $\text{OH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_2\text{Cl}$. — *Bildung.* Entsteht, scheinlich neben isomeren Körpern, bei der Einwirkung von SO_3 auf Chloräthyl von SO_3HCl auf Aethylen (PURGOLD, B. 6, 504). — Von überschüssigem Schwefel anhydrid oder SO_3HCl wird es in Aethionsäurechlorid $\text{SO}_3\text{H} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_2\text{Cl}$ geführt (CLAESSON, J. pr. [2] 19, 253). — Einwirkung von SO_3HCl auf Aethylen: F. STARK, Z. 1867, 566. — Beim Behandeln von isäthionsaurem Kali mit PCl_5 entsteht Chlorid der β -Chloräthylsulfonsäure (S. 127) $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_2\text{Cl}$. Lässt man dieses Chlorid Natriumalkoholat einwirken, so resultirt das Natrium Salz der Isäthionsäure $\text{CH}_2(\text{OC}_2\text{H}_5) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_3\text{Na}$ (BUCHANAN, Z. 1867, 700).

Taurin (Amidoisäthionsäure) $\text{C}_2\text{H}_7\text{NSO}_3 = \text{CH}_2(\text{NH}_2) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_3 \cdot \text{OH}$. Isomeres Isäthionsäureamid. — *Vorkommen.* An Cholsäure gebunden in der Galle der Cattle und anderer Thiere; im Lungensaft und der Muskelflüssigkeit kaltblütiger Thiere. — *Bildung.* Beim Erhitzen von β -chloräthylsulfonsaurem Silber mit Ammoniak (KOLBE, A. 122, 33). — *Darstellung.* Rindsgalle wird einige Stunden lang mit verdünnter Salzsäure gekocht und die filtrirte Lösung zur Trockne verdunstet. Den Rückstand zieht man mit absolutem Alkohol aus und krystallisirt das Zurückgebliebene aus Wasser. Zur Reinigung wird das Taurin in Weingeist gelöst, mit Bleizucker gefällt, das Filtrat durch H_2S gereinigt und eingedampft. Den Rückstand wäscht man mit absolutem Alkohol und krystallisirt in Wasser.

Große tetragonale Säulen, löslich in 15,5 Thl. Wasser bei 12° (GMELIN, Handb.). Wenig löslich in kaltem Weingeist, unlöslich in absolutem Alkohol. Zersetzt sich über 240° . Kann ohne Zersetzung mit concentrirten Säuren gekocht werden, nur petrige Säure führt es in Isäthionsäure über (GILBES, J. 1858, 550). — Reagirt nicht und verbindet sich mit Basen.

Verbindungen des Taurins (LANG, Bl. 25, 180). Man erhält sie durch Einwirkung der Basen in Taurin. — $\text{Na} \cdot \text{C}_2\text{H}_6\text{NSO}_3$. Sehr zerfließliche Krystallmasse. — $\text{Ca} \cdot \text{C}_2\text{H}_6\text{NSO}_3$. Nadeln, sehr leicht löslich in Wasser. — $\text{Cd} \cdot \text{C}_2\text{H}_6\text{NSO}_3$. Krystallpulver. — $\text{Hg} \cdot \text{C}_2\text{H}_6\text{NSO}_3$. Pulver; fast unlöslich in kaltem Wasser, sehr wenig löslich in heißem. Durch Eintragen von HgO in 1 Thl. Lösung erhielt ENGEL (B. 8, 830) das Salz $\text{Hg} \cdot \text{C}_2\text{H}_6\text{NSO}_3 \cdot \text{HgO}$. — $\text{Pb} \cdot \text{C}_2\text{H}_6\text{NSO}_3$. In Wasser äußerst schwer lösliche Nadeln. Zieht CO_2 an. — $2\text{Pb} \cdot \text{C}_2\text{H}_6\text{NSO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$. Mikroskopische Krystalle. — $\text{Ag} \cdot \text{C}_2\text{H}_6\text{NSO}_3$. Ziemlich löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

Diisäthionsäure $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{S}_2\text{O}_7 = \text{O}(\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_3\text{H})_2$. — *Bildung.* Das Ammoniaksalz entsteht beim Erhitzen von isäthionsaurem Ammoniak auf $230\text{--}240^\circ$. Es wird durch Umkrystallisiren aus Alkohol (von 93%) gereinigt (CARL, B. 12, 1604; vergl. SEYER, B. 7, 391). — $(\text{NH}_4)_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_{10}\text{S}_2\text{O}_7$. Blättchen. Schmelzp.: $196\text{--}198^\circ$. Sehr leicht löslich in Wasser. — $\text{Ba} \cdot \text{C}_4\text{H}_{10}\text{S}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$. Tafeln. 1 Thl. löst sich in 979,4 Thle. Alkohol (60%) bei 14° .

Säure $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{S}_2\text{O}_7 = \text{SO}_2 \begin{matrix} \diagup \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH} \\ \diagdown \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_3\text{H} \end{matrix}$ (?). — *Bildung.* Das Ammoniaksalz dieser Säure entsteht, in kleiner Menge, beim Erhitzen von isäthionsaurem Ammoniak auf $230\text{--}240^\circ$ und bleibt in der alkoholischen Mutterlauge, aus welcher das diisäthionsaure Ammoniak auskrystallisirt ist (CARL, B. 12, 1606). — Das Ammoniaksalz $\text{NH}_4 \cdot \text{C}_4\text{H}_{10}\text{S}_2\text{O}_7$ reagirt sauer und ist äußerst hygroscopisch.

Thionimidsäure $C_4H_{11}NS_2O_6 = NH(C_2H_4SO_3H)_2$, entsteht, neben Ammoniak, aus Taurin mit Barytwasser auf 220° . — Zweibasische Säure. — Das saure Salz bildet Schüppchen, das Baryumsalz krystallisirt leicht (SALKOWSKY, B. 7,

Taurin (Methylamidoisäthionsäure) $C_2H_5NSO_3 = (CH_3NH).CH_2.CH_2SO_3H$. *Bildung.* Aus β -Chloräthylsulfonsäure und überschüssiger Methylaminlösung (DITTRICH, J. pr. [2] 18, 63). — Triklone Prismen. Schmelzp.: $241-242^\circ$. Löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether. Verbindet sich nicht mit Basen. Salpetrige Säure erzeugt Isäthionsäure.

Thiendisulfonsäure $C_2H_6S_2O_7 = CH(OH)SO_3H.CH_2SO_3H$ (MEVES, A. 143, 196). *Bildung.* Isäthionsaures Kali wird mit der 3fachen Menge rauchender Schwefelsäure erwärmt. — Die freie Säure ist dickflüssig und beständig. — $C_2H_4S_2O_7K_2$ (NGELHARDT, LATSCHINOW, Z. 1868, 271). In Wasser sehr leicht lösliche Nadeln. Alkohol; schwärzt sich erst über 300° . — $C_2H_4S_2O_7Ba$ (bei 100°). In Wasser leicht löslich.

Isäthionsäure $C_2H_6S_2O_7 = CH_2(O.SO_3H).CH_2SO_3H$ (isomer mit Oxyäthandisulfonsäure). *Bildung.* Bei der Einwirkung von SO_3 auf Aether oder absoluten Alkohol; aus Carbylsulfat und Wasser (MAGNUS, P. 27, 378; 47, 514). — *Bildung.* Aus dem Chlorid (durch Sättigen von SO_2HCl mit C_2H_4 bereitet) und Wasser. Die Säure ist nicht bekannt, da sie rasch in Schwefelsäure und Isäthionsäure übergeht. Salze sind beständiger als die Säure; sie krystallisiren schwer und zersetzen sich. — $Na_2.C_2H_4S_2O_7 + H_2O = C_2H_4S_2O_7K_2 + \frac{1}{2}H_2O = C_2H_4S_2O_7Ba. \frac{1}{2}H_2O$. Thle. Wasser bei 20° . Wird aus der wässrigen Lösung schon durch wenig abgefällt (Unterschied von isäthionsaurem Baryt).

Chlorid der Aethionsäure (Carbylsulfat) $C_2H_4S_2O_6 = \begin{matrix} CH_2O.SO_2 \\ CH_2SO_2 \end{matrix} > O$ (REGNAT, A. 15, 32; MAGNUS, P. 47, 509). — *Bildung.* Durch direkte Vereinigung von Schwefelsäureanhydrid; aus SO_3 und absolutem Alkohol. — Strahlige Krystalle. Schmelzp.: 80° . Zerfließt an der Luft unter Bildung von Aethionsäure.

Ethylchlorid $C_2H_5S_2O_6Cl = SO_3H.C_2H_4SO_3Cl$. — *Bildung.* Entsteht, neben Aethylchlorid, bei der Einwirkung von SO_3 auf C_2H_5Cl oder von C_2H_4 auf SO_2HCl (J. pr. [2] 19, 253). — Verflüchtigt sich nicht beim Erhitzen im Vacuum.

Propansulfonsäure $C_3H_8SO_4 = CH_3.CH(SO_3H).CH_2OH$ (MÜLLER, B. 6, 1442). *Bildung.* Aus Propylalkohol und SO_3 ; durch Kochen von Allylalkohol mit Kaliumpermanganat; aus sulfoakroleinschwefliger Säure (erhalten durch Addition von Natriumakrolein) und Natriumamalgam. $C_3H_4O.(SO_3NaH)_2 + H_2 = C_3H_8O(SO_3Na)_2$

Die Säure ist aus wässriger Lösung nicht in Krystallen zu erhalten. Das Kaliumsalz bildet kleine Nadeln, wenn es mit Alkohol (99%) auf 140° erhitzt wird.

Isäthionsäure $C_5H_{12}SO_4 = C_5H_{10}(OH).(SO_3H)$. — *Bildung.* Aus Fuselöl (Alkohol) und SO_3 . — Das Baryumsalz $Ba(C_5H_{11}SO_4)_2$ krystallisirt und ist beständig (WARZ, B. 3, 691).

Die Säure entsteht aus Amylenchlorhydrin $C_5H_{10}(OH).Cl$ und Na_2SO_3 . Sie zersetzt sich beim Abdampfen. Ihr Barytsalz krystallisirt schlecht, das Salz in Blättern (FALK, J. pr. [2] 2, 272).

XV. Fettsäuren



Der Charakter in den organischen Verbindungen wird durch die Carboxylgruppe bedingt. Die Säuren $C_nH_{2n}O_2$ von niederem Kohlenstoffgehalt können als Fettsäuren direkt an die Seite gestellt werden.

Fettsäuren entstehen: 1. durch Oxydation (mit Chromsäure u. s. w.) der primären Alkohole, wobei die Gruppe CH_2OH in $COOH$ übergeht.

Zerlegung der Alkoholecyanüre mit Alkalien oder Säuren (besonders H_2SO_4). Aus einem Alkohole mit n Kohlenstoffatomen entsteht eine Säure mit n Kohlenstoffatomen: $CH_3.CN + 2H_2O = CH_3.CO_2H + NH_3$.

3. Die zweibasischen Säuren $C_nH_{2n-2}O_4$, in welchen beide Carboxylgruppen am selben Kohlenstoffatom haften, zerfallen beim Erhitzen in CO_2 und eine Säure $C_nH_{2n}O_2$.

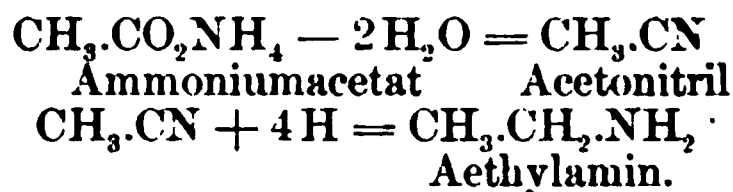


4. Durch Anlagerung von Kohlenoxyd. Aetznatron verbindet sich bei 160° mit CO zu Ameisensaurem Natrium. Ebenso vereinigen sich die Alkoholate CH_3O und C_2H_5ONa mit CO zu Essigsäure, resp. Propionsäure. Ist dem Alkoholat ein Salz beigemischt, so resultiren kohlenstoffreichere Säuren, z. B. bei der Einwirkung von CO auf ein Gemenge von CH_3ONa und Natriumacetat: Propionsäure und die Säure $C_4H_8O_2$ — bei der Einwirkung auf ein Gemenge von C_2H_5ONa und Natriumacetat: Buttersäure und die Säure $C_6H_{12}O_2$ und daneben noch ungesättigte Säuren und Ketone (GEUTHER, 202, 288).

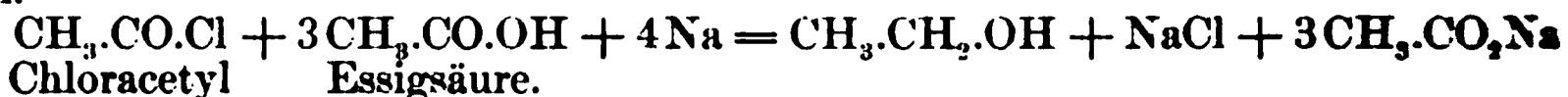
Die Säuren können wieder in Alkohole übergeführt werden: 1. indem man den Säuren zunächst ein Sauerstoffatom entzieht und den gebildeten Aldehyden zwei Atome Wasserstoff zufügt.



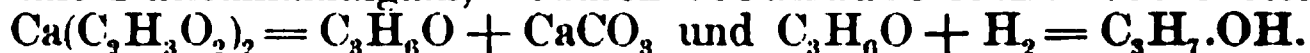
2. Man stellt aus dem Ammoniaksalz der Säure das Nitril dar, führt dies (durch Zink und Schwefelsäure) in eine Alkoholbase über und zerlegt letztere mit salpetriger Säure.



3. Man lässt auf ein Gemenge von Säure und Säurechlorid Natriumamalgam wirken.



4. Durch Glühen der Calciumsalze stellt man aus den Säuren Ketone dar und handelt diese mit Natriumamalgam, wodurch secundäre Alkohole entstehen.



5. Beim Glühen der Calciumsalze der Säuren mit Ameisensaurem Calcium stellen sich die entsprechenden Alkohole (PAGLIANI) und Aldehyde gebildet (s. Aldehyde).

6. Vielleicht giebt das Verhalten der Silbersalze gegen Jod ein Mittel ab, allgemein Säuren in kohlenstoffärmere Alkohole überzuführen: $2CH_3.CO_2Ag + 2H_2 = CH_3.CO_2.CH_3 + 2AgJ + CO_2$ und $CH_3.CO_2.CH_3 + KHO = CH_3.OH + CH_3.CO_2K$

Essigsäures Methyl Holzgeist

(BIRNBAUM, A. 152, 111).

In der Reihe der Säuren $C_nH_{2n}O_2$ steigt der Siedepunkt bis zum Gliede $G_{10}H_{20}$ ziemlich regelmässig. Das spezifische Gewicht nimmt dagegen ab. Die Anfangsglieder sind bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, die höheren fest, und bei letzteren steigt mit dem Siedepunkt der Schmelzpunkt. Die niederen Säuren sind mit Wasser in jedem Verhältnisse mischbar; mit steigendem Kohlengehalte nimmt die Löslichkeit stetig ab; die höheren Glieder sind in Wasser völlig unlöslich.

Beim Glühen mit Natronkalk oder BaO zerfallen die Säuren $C_nH_{2n}O_2$ in CO_2 und Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2} . $CH_3.CO_2H = CO_2 + CH_4$.

Säureester. Die Bedingungen, unter denen sich Alkohole direkt mit organischen Säuren verbinden, sind sehr eingehend von MENSCHUTKIN (Z. 9, 316, 346; 10, 278; A. 1, 334) untersucht worden. Wie schon früher (S. 104) erwähnt, gelingt es nie eine totale Verbindung von Alkoholen und Säuren zu bewirken, stets bleibt ein Theil dieser Körper unverbunden. Unter günstigen Umständen nähert man sich bloß einem „Grenzzustande“. Wie dort für die Mineralsäuren angeführt wurde, hat auch für die organischen Säuren Gültigkeit. Erhitzt man z. B. gleiche Moleküle Essigsäure und Alkohol genügend lange auf 100° , so wird der Grenzzustand beim Holzgeist in 48–72, beim Weingeist in 72 und bei den übrigen Alkoholen nicht früher als in 96 Stunden erreicht. Von dem angewandten Säure- und Alkoholgemisch sind dann 66,57 % (Weingeist) bis 80,39 % (Cetylalkohol) in Verbindung getreten. Der Grenzwert steigt also bei den homologen Alkoholen, ist aber bei isomeren gleich (Butylalkohol = 67,30, — Isobutylalkohol = 67,38). Die Menge des in der ersten Stunde gebildeten zusammengesetzten Aethers (die Anfangsgeschwindigkeit ist bei den primären und normalen Alkoholen eine ziemlich constante (46,59–46,95 %). Nur der Holzgeist zeigt eine grössere Anfangsgeschwindigkeit (55,6). Diese ist relativ am grössten bei den niederen Homologen und nimmt mit steigendem Molekulargewicht ab. Der Grenzwert ist z. B. beim Weingeist 66,57 %, und in der ersten Stunde treten 46,8

gemisches (d. h. 70,52 % des Grenzwertes) in Verbindung. Beim Isobutylalkohol werden sich in der ersten Stunde 44,36 % (= 66,66 % des Grenzwertes 67,38 %). Octylalkohol sind nach 1 Stunde 46,59 %, d. h. 64,39 % des Grenzwertes (72,34 %) Verbindung getreten.

Bei den ungesättigten Alkoholen ist der Grenzwert ein geringerer: 59,41 % Allylalkohol, 60,75 % für Benzylalkohol, 64,58 % für Zimmtalkohol.

Die gesättigten secundären Alkohole verhalten sich gegen Essigsäure im Allgemeinen wie die primären, nur ist die Anfangsgeschwindigkeit eine kleinere (bei den Alkoholen C_3H_7O 16,93—18,95 %). Nach 36—48 Stunden hat sich von allen Alkoholen gleiche Menge des Essigesters gebildet (60 %). Der Grenzwert ist bei den gesättigten, secundären Alkoholen ein kleinerer (58,66—62,03 %) (M., *Z.* 11, 24; A. 197, 193).

Bei den ungesättigten secundären Alkoholen nimmt die Anfangsgeschwindigkeit (Aethylvinylcarbinol $C_5H_{10}O$ — 14,85%; Diallylcarbinol $C_7H_{12}O$ — 10,60%) ebenso der Grenzwert ($C_5H_{10}O$ — 52,25%; $C_7H_{12}O$ — 50,12 %).

Bei den gesättigten tertiären Alkoholen ist die Anfangsgeschwindigkeit sehr gering (0,81—2,15 %). Der Grenzwert wird rasch erreicht, meist schon nach 24 Stunden. Der weitere Verlauf der Aetherifikation ist aber ein complicirter, weil die gebildeten zusammengesetzten Aether zum Theil in freie Säure, Alkylen C_nH_{2n} und Wasser zerlegt werden, und zwar um so mehr, je höher die Temperatur war. Die Acetate der ungesättigten tertiären Alkohole sind beständiger, es wird weniger Alkylen gebildet und entsprechend wächst der Grenzwert, je mehr sich die Alkohole von der Grenze entfernen (Grenzwert von $C_8H_{16}O$ — 4,72 %; von $C_8H_{14}O$ — 5,36 %) (MENSCHUTKIN, *ib.* 367; A. 197, 203).

Den obigen analogen Erscheinungen bietet das Verhalten der Alkohole gegen trockne Salzsäure. Beim Erhitzen primärer Alkohole mit dieser Säure entsteht viel mehr des Säureesters als beim Erhitzen mit dem isomeren secundären Alkohol (CAHOURS, *ib.* 83, 688). Tertiäre Alkohole werden durch Oxalsäure einfach in Alkylen und Wasser gespalten (C., D., *Bl.* 29, 490).

Mathematische Formel für die Berechnung des Grenzwertes: HOFF, *B.* 10, 669; MEN, *P.* 138, 65 und *B.* 10, 1023; GOLDBERG, WAAGE, *J. pr.* (2) 19, 81.

Das Verhalten verschiedener Säuren zu einem und demselben (Isobutyl-)Alkohol ergibt zu folgenden Resultaten (MENSCHUTKIN, *Z.* 11, 345):

Die Säuren mit primärem Alkoholradikal ($R.CH_2.CO_2H$) haben die grösste absolute relative Anfangsgeschwindigkeit; die Säuren mit tertiärem Alkoholradikal ($R_3C.CO_2H$) die geringste. Die Werthe für die Säuren mit secundärem Alkoholradikal ($R_2CH.CO_2H$) liegen dazwischen.

| | Absolute Anfangsgeschwind. | Relative |
|--------------------------------|-------------------------------|----------|
| $CH_3(CH_2)_4.CO_2H$ | 33,08 . . . | 47,38 |
| $(CH_3)_3C.CO_2H$ | 3,45 . . . | 4,65 |

Die Säuren mit tertiärem Alkyl ätherificiren sich überhaupt äusserst langsam und brauchen, um bis zur Grenze zu gelangen, 4—5 mal mehr Zeit als die Säuren mit primärem Alkyl.

Bei den Säuren gleicher Struktur (z. B. $R.CH_2.CO_2H$) sinkt die Anfangsgeschwindigkeit mit steigendem Molekulargewicht.

Säuren und Isobutylalkohol bei 155°.

| | Absol. | Relat. |
|--------------------------------|-------------|--------|
| CH_3O_2 | 61,69 . . . | 96,04 |
| $C_2H_5O_2$ | 44,36 . . . | 65,38 |
| $C_3H_7O_2$ | 41,18 . . . | 59,94 |
| $CH_3(CH_2)_4.CO_2H$ | 33,25 . . . | 47,82 |
| $CH_3(CH_2)_4.CO_2H$ | 33,08 . . . | 47,38 |
| $CH_3(CH_2)_8.CO_2H$ | 30,86 . . . | 43,26 |

Der Grenzwert nimmt zu mit steigendem Molekulargewicht; er ist bei den Säuren secundärem und tertiärem Alkyl grösser als bei den Säuren mit primärem Alkyl.

Säuren und Isobutylalkohol bei 155°.

| $R.CH_2.CO_2H$ | $R_2CH.CO_2H$ | $R_3C.CO_2H$ |
|----------------------|----------------------|----------------------|
| CH_3O_2 64,23 | | |
| $C_2H_5O_2$ 67,38 | | |
| $C_3H_7O_2$ 68,70 | | |
| $C_4H_9O_2$ 69,52 | $C_4H_9O_2$ 69,51 | $C_3H_{10}O_2$ 72,65 |
| $C_5H_{11}O_2$ 69,81 | $C_5H_{11}O_2$ 73,73 | $C_6H_{13}O_2$ 74,15 |
| $C_6H_{13}O_2$ 70,87 | | |

Die Aetherifikation der ungesättigten Säuren stimmt vollkommen überein mit jener der gesättigten Säuren (MENSCHUTKIN, *Ж.* 12, 82). Auch hier ist die Geschwindigkeit der primären Säuren ($R\cdot CH_2\cdot CO_2H$) am größten (40,26—48,82) der tertiären Säuren ($R_3C\cdot CO_2H$) am geringsten (2,97—8,62 %).

Bei Säuren mit gleichem Kohlenstoffgehalt wächst die Anfangsgeschwindigkeit, je mehr die Säuren sich von der Grenze entfernen:

Normalcapronsäure $C_6H_{12}O_2$ 33,08; Normalcarprylsäure $C_8H_{16}O_2$ 3
Hydrosorbinsäure $C_8H_{10}O_2$ 43,00; α -Toluylsäure $C_8H_8O_2$ 4

Die Säuren der aromatischen Reihe ätherificiren sich genau wie die Saffatreihe. Bei den „tertiären“ aromatischen Säuren (Benzoësäure $C_6H_5\cdot CO_2H$, p-Toluylsäure $CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$) ist die Anfangsgeschwindigkeit = 8,62, resp. = 6,64 % der primären α -Toluylsäure $C_6H_5\cdot CH_2\cdot CO_2H$ = 48,82 %.

Der Grenzwert ist bei den ungesättigten Säuren um ein Geringes größer als bei den gesättigten.

| Primäre Säuren | Secundäre Säuren |
|----------------------|--------------------|
| $C_6H_{12}O_2$ 69,81 | $C_4H_8O_2$ 69,51 |
| $C_6H_{10}O_2$ 70,83 | $C_4H_6O_2$ 72,12. |

Tertiäre aromatische Säuren haben einen größeren Grenzwert als die isomeren Säuren.

p-Toluylsäure $CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ 76,52
 α -Toluylsäure $C_6H_5\cdot CH_2\cdot CO_2H$ 73,87.

1. Ameisensäure $H\cdot CO_2H$. — *Vorkommen.* In den (rothen) Ameisen (Formica) frei, in ziemlich concentrirter Lösung. Durch Destillation der großen Waldameise erhält man den officinellen Spiritus formicarum, eine Lösung der Ameisensäure in wässrigem Alkohol. Lässt man Ameisen auf Lackmuspapier kriechen, ziehen sie rothe Streifen darauf. — In den Processionsraupen (WILL, *J.* 1847). — In den Muskeln, der Milz, im Thymus u. s. w. des Menschen. — Im Brennesseln (GORUP, *A.* 72, 267) und einiger Früchte. — In einigen Mineralquellen (SCHERER, *A.* 99, 275), Weilbach (*J.* 1856, 770).

Bildung. Durch Reduktion der Kohlensäure: 1) Kalium in Kohlensäure, die durch lauwarmes Wasser abgesperrt ist, gebracht, verwandelt sich in Formiatcarbonat: $2CO_2 + K_2 + H_2O = CHKO_2 + KHCO_3$ (KOLBE, SCHMITT, *A.* 119). 2) Beim Eintragen von Natriumamalgam in eine concentrirte Lösung von Ammoniumcarbonat (MALY, *A.* 135, 119): $(NH_4)_2CO_3 + 2Na = CHNaO_2 + 2NH_3 + 2H_2O$. 3) Beim Eintragen von Zink und Zinkcarbonat in heisse Kalilauge (MALY). — Elektrolyse von Wasser, durch welches CO_2 geleitet wird (ROYER, *Z.* 1870). Feuchtes Aetzkali absorbiert bei 100° Kohlenoxyd unter Bildung von Kaliumformiat: $+ KHO = CHKO_2$ (BERTHELOT, *A.* 97, 125). — Bei 190—220° wird feuchtes Kohlenoxyd lebhaft von Natronkalk absorbiert unter Bildung von Formiat. Oberhalb 200° Zersetzung der gebildeten Ameisensäure in Wasserstoff und Carbonat statt (MERICCA, *B.* 13, 23; FRÖLICH, GEUTHER, *A.* 202, 317). Bei der Oxydation von Ameisensäure — Beim Zerlegen der Blausäure mit Salzsäure (oder Alkalien). — Bei der Oxydation von Stärke, Zucker oder Albuminaten mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure Chloral wird durch Natronlauge in Chloroform und Natriumformiat gespalten. Chloral giebt mit alkoholischem Kali: Chlorkalium und Kaliumformiat. — Beim Erhitzen von CS_2 mit Wasser und überschüssiger Eisenfeile im Rohr auf 100° entstehen Kohlenoxyd, CO_2 , FeS , FeO und zwei schwefelhaltige Körper (LÖW, *B.* 13, 324). — Ameisensäure zerfällt beim raschen Erhitzen in CO_2 und Ameisensäure. Auch beim Erhitzen einer wässrigen Oxalsäurelösung wird Ameisensäure gebildet. Fügt man zur Lösung Uranoxyd, so wird die Oxalsäure im Sonnenlicht sofort in CO_2 und Ameisensäure zersetzt (SEEKAMP, *A.* 122, 113). Die größte Menge Ameisensäure erhält man durch Erhitzen von Glycerin mit Oxalsäure (BERTHELOT, *A.* 98, 139). $C_3H_5(OH)_3 + H_2C_2O_4 = C_3H_5(OH)_2(CHO_2) + CO_2 + H_2O = CH_2O_2 + C_3H_5(OH)_3 + CO_2$. — *Darstellung.* Erhitzt in einer Retorte, im Wasserbade, gleiche Theile Oxalsäure und syrupförmige Oxalsäure (oder besser Mannit) (LORIN, *J.* 1870, 644; 1875, 505). Lässt die Kohlensäure nach, so wird eine neue Menge Oxalsäure zugefügt u. s. w. Man erhält schließlich eine Ameisensäure von 55 %. Wendet man entwässerte Oxalsäure an, so zeigt die reine Säure einen Gehalt von etwa 75 %. Man löst in der erwärmten (75 procentig) wasserfreie Oxalsäure, gießt nach dem Erkalten von den Krystallen ab und destillirt die Säure. Eine 99 procentige Säure gewinnt man durch Neutralisiren der Säure mit Natriumhydroxyd. Erhitzen des trocknen Natronsalzes mit der äquivalenten Menge entwässerter Oxalsäure im Wasserbade (LORIN, *Z.* 1865, 692; *A. ch.* [4] 29, 367; *B.* 25, 520). Oder: man zerlegt das trocknete Blei- (oder Kupfersalz) mit trockenem Schwefelwasserstoff bei 130° im Oelbade.

chend riechende Flüssigkeit, krystallisirt unter 0° , schmilzt bei $8,6^{\circ}$ (BERTHELOT); (NOW, B. 9, 4). Siedep.: 99° . Spec. Gew. = 1,2227 bei 0° (KOPP, A. 64, 216);

bei 20° . Mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar. Starke Säure: treibt ihre aus. Ihr Dampf ist brennbar und verkohlt Papier. Die wasserfreie Säure auf Haut stark ätzend. Eine Säure mit 22,5 % Wasser, der Formel $4\text{CH}_2\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ gehend, siedet constant bei $107,1^{\circ}$ (bei 760 mm). Unter einem Druck von 1830 mm geht aus dieser Säure zunächst Wasser, dann destillirt eine Säure mit 16,8 % Wasser zu constanten Siedepunkt $134,6^{\circ}$ (ROSCOE, A. 125, 320). — Bleibt wässrige Ameisensäure über concentrirter Schwefelsäure stehen, so resultirt eine Säure mit 37 % Wasser $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (LORIN). — Ameisensäure mit Zinkstaub erhitzt, zerfällt in CO und Wasserstoff (JAHN, M. 1, 679).

Eigenschaften. Die Ameisensäure wird leicht zu CO_2 oxydirt und wirkt daher reducirend. Ihre Formel $(\text{OH})\cdot\text{COH}$ lässt sie als ein Oxyaldehyd erscheinen, und demgemäß ihr Verhalten. Beim Erwärmen von Ameisensäure oder Formiaten mit concentrirter Oxalsäure entweicht reines Kohlenoxyd. — Schüttelt man ihre Lösung mit HgO , so bildet sich Letzteres. Beim Erwärmen geseht die Lösung zu einem Brei des schwerlöslichen Hydroxydsalzes und dann scheidet sich Quecksilber aus: $2(\text{CHO})_2 \cdot \text{Hg} = (\text{CHO})_2 \cdot \text{Hg}_2 + \text{CO}_2$ und $(\text{CHO})_2 \cdot \text{Hg}_2 = \text{Hg}_2 + \text{CH}_2\text{O}_2 + \text{CO}_2$. — Silber-, Gold- und Platin-Formiate werden in der Wärme durch Ameisensäure reducirt. Aus einer Sublimatlösung von Ameisensäure Alkalien beim Erwärmen Kalomel und Quecksilber. — Conc. Ameisensäure zerfällt beim Erhitzen mit entwässerter Oxalsäure auf 105° oder mit wasserfreiem saurem Kalium oder Natrium auf $150\text{--}155^{\circ}$ in $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ (LORIN, J. 1876, 515). Gegenwart von wenig Schwefelkohlenstoff giebt krystallisirte Ameisensäure mit Brom als Zersetzungsprodukt, das aber schon in der Kälte in HBr und CO_2 zerfällt (HELL, J. 1878, B. 11, 245).

Trennung der Ameisensäure. Man erwärmt die Ameisensäure 1–1½ Stunden in einem Wasserbade mit Natriumacetat und einer normalen Sublimatlösung. Der überschüssige Sublimat wird mit KJ titirt. Resultate stets um ¼ zu niedrig (PORTES, C. R. Fr. 16, 250).

Salze der Ameisensäure sind alle in Wasser löslich. Salze: SOUCHAY, GROLL, J. 1851, 323; — Krystallmessungen von HEUSSER, J. 1851, 434; HANDL, ZEPHAROVICH, J. 1861, 430. — Spec. Gew. der Salze: CLARKE, B. 12, 1399. Bildungs- und Zersetzungs- und Wärme der Formiate: BERTHELOT, J. 1873, 77 u. 80. — Brechungsvermögen der Salze: GLADSTONE, J. 1868, 119.

Formate. $\text{H}\cdot\text{CHO}_2$. Monokline Krystalle (GRAILICH, J. 1858, 281). Schmilzt bei 100° unter Verlust (S., G.). Zerfällt bei raschem Erhitzen auf 180° fast völlig in Formamid und gleichzeitig treten nur Spuren von Blausäure auf (ANDREASCH, B. 12, 973). — $\text{LiA} + \text{H}_2\text{O}$. RHEINBERG, A. 56, 221. — $\text{Na}\cdot\text{A} + \text{H}_2\text{O}$. Krystallisirt auch wasserfrei in bei 200° zu rhombischen Säulen (S., G.). Zerfällt beim Erhitzen in Wasserstoff und Oxalat $\text{Na}_2\text{A} = \text{H}_2 + \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$; — $\text{Na}\cdot\text{CHO}_2 \cdot \text{CH}_2\text{O}_2$ (BINEAU, J. 1847/48, 547). Existirt nicht (J. 1856, 484). — $\text{K}\cdot\text{A}$. Zerfließliche rhombische Säulen; schwer löslich in Alkohol. p.: 150° (S., G.). Ein saures Salz $\text{K}\cdot\text{A}\cdot\text{CH}_2\text{O}_2$ (BINEAU) existirt nicht (HEINTZ). — $2\text{H}_2\text{O}$. Rhombische Prismen und Oktaeder; löslich in 13 Thln. Wasser, nicht in Alkohol. — $\text{Ca}\cdot\text{A}_2$. Rhombische Krystalle (HEUSSER). Löslich in 8–10 Thln. Wasser, unlöslich in Alkohol. Giebt bei der trocknen Destillation Holzgeist. — $\text{Sr}\cdot\text{A}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. Rhombische Krystalle (HEUSSER, J. 1850, 393). Hemiëdrie derselben: HEUSSER; GERNEZ, J. 1868, 1. — $\text{Ba}\cdot\text{A}_2$. Rhombische Krystalle (HEUSSER). Löslich in 4–5 Thln. Wasser, unlöslich in Alkohol. — $\text{NO}_3 \cdot \text{Ba}\cdot\text{CHO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ (INGENHOES, B. 12, 1680); — Alkoholat $\text{Ba}(\text{CHO}_2)_2$. ? Entsteht beim Einleiten von Kohlenoxyd in eine Lösung von Baryumoxyd in absolutem Alkohol (BERTHELOT, A. 147, 124). — $\text{Zn}\cdot\text{A}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. Monokline Krystalle (H.); spec. Gew. 2,1575 bei $21,3^{\circ}$ (CLARKE). — $\text{Ba}\cdot\text{A}_2 \cdot \text{Zn}\cdot\text{A}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. Triklone Krystalle (HEUSSER). — $2\text{H}_2\text{O}$. Spec. Gew. = 2,429 bei 20° (CLARKE); — $\text{Ba}\cdot\text{A}_2 \cdot \text{Cd}\cdot\text{A}_2$ (wasserfrei?). Rhombische Krystalle (HANDL). Spec. Gew. = 2,724 bei 19° (CLARKE). Krystallisirt mit $1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ (BRIO, J. 1866, 299). — $\text{Hg}_2(\text{CHO}_2)_2$. Glänzende Schuppen, löslich in 250 Thln. Wasser bei 17° ; zersetzt sich vollständig beim Kochen mit Wasser $\text{Hg}_2(\text{CHO}_2)_2 = \text{Hg}_2 + \text{CH}_2\text{O}_2$ (GÖBEL, Berz. Jahresb. 13, 140; vergl. LIEBIG, A. 3, 207). — $\text{Ti}\cdot\text{A}_2$. Sehr leicht löslich in Wasser; schmilzt unter 100° (KUHLMANN, J. 1862, 189). — $\text{Pb}\cdot\text{A}_2$. Glänzende rhombischen oder Nadeln (HEUSSER). Spec. Gew. = 4,56 (BOEDEKER, J. 1860, 17). Löslich in kaltem Wasser bei 16° und in $5\frac{1}{2}$ Thln. bei 100° (BARFOED, Z. 1870, 272). Unlöslich in Essig (Unterschied von Bleiacetat). Die wässrige Lösung verliert beim Kochen Ameisensäure. Das trockne Salz zersetzt sich bei 190° : $\text{Pb}(\text{CHO}_2)_2 = 2\text{CO}_2 + \text{H}_2 + \text{Pb}$ (HEINTZ, J. 1856, 484). Durch Kochen des neutralen Salzes mit Bleioxyd erhielt BARFOED folgende basische $\text{Pb}\cdot\text{A}_2 \cdot \text{PbO}$. Prismen; löslich in 58,5 Thln. kalten Wassers; — $\text{Pb}\cdot\text{A}_2 \cdot 2\text{PbO}$. Feine Nadeln; löslich in 25,5 Thln. kalten und 7,5 Thln. siedenden Wassers. Reagirt stark alkalisch;

— $\text{Pb}\bar{\text{A}}_2 \cdot 3\text{PbO}$. Löslich in 90 Thln. kalten Wassers. — $3\text{Pb}\bar{\text{A}}_2 \cdot \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. Rhon Tafeln; schwer löslich in Wasser (LUCIUS, *A.* 103, 115). — $\text{Yb}_2\bar{\text{A}}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$ (MARIGNAC, *J.* 261). — $\text{Th}\bar{\text{A}}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$. Tafeln (CHYDENIUS, *J.* 1863, 197). — $\text{Mn}\bar{\text{A}}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. Mo Krystalle (HEUSSER). — $\text{Ba}\bar{\text{A}}_2 \cdot \text{Mn}\bar{\text{A}}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. Monoklin (HEUSSER). — $\text{Fe}\bar{\text{A}}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. Krystalle, wenig löslich in Wasser (SCHEURER-KESTNER, *J.* 1863, 258). — $\text{Fe}\bar{\text{A}}_2$ (be Pulver; leicht löslich in Wasser; beim Kochen tritt totale Fällung des Eisenoxyds ein (L *J.* 1861, 433). Hält $\frac{1}{2}$ H_2O und bildet gelbe Krystalle (SCHEURER); beim Kochen fä Salz $\text{Fe}_2(\text{CHO}_2)(\text{HO})_3$ nieder. — $\text{Fe}(\text{CHO}_2)_3(\text{NO}_3)(\text{HO})_2 + 3\text{H}_2\text{O}$; — $\text{Fe}_2(\text{CHO}_2)_4\text{Cl}_2 + (\text{SCHEURER})$. — $\text{Co}\bar{\text{A}}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. Spec. Gew. = 2,1286 bei 22° (STALLO, *B.* 11, 150). — $\text{Ni}\bar{\text{A}}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. Spec. Gew. = 2,1547 bei $20,2^\circ$ (STALLO). — $\text{Cu}\bar{\text{A}}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$. Mo Krystalle (HEUSSER). — $\text{Cu}\bar{\text{A}}_2 \cdot 2\text{CH}_2\text{O}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$. Monoklin (HAUER). — $2\text{Sr}\bar{\text{A}}_2 \cdot \text{Cu}\bar{\text{A}}_2 + \text{Triklone Krystalle (ZEPHAROVICH)}$. — $\text{Sr}\bar{\text{A}}_2 \cdot \text{Cu}\bar{\text{A}}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ (HEUSSER). — $2\text{Ba}\bar{\text{A}}_2 \cdot \text{Cu}\bar{\text{A}}_2 + (\text{HEUSSER})$. — $\text{Ba}\bar{\text{A}}_2 \cdot \text{Cu}\bar{\text{A}}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ (HEUSSER). — Das Silbersalz wird durch Fäll Alkalisalzes mit AgNO_3 als krystallinischer Niederschlag erhalten, der sich beim Koch Wasser völlig zersetzt. $2\text{AgCHO}_2 = \text{Ag}_2 + \text{CO}_2 + \text{CH}_2\text{O}_2$ (Unterschied von Essigsäure).

Methylester CHO_2CH_3 . — *Darstellung.* Man lässt zu 100 Thln. Calciumform mählich 130 Thle. mit HCl gesättigten Holzgeist fließen. Das Ueberdestillirte wird zurückge digerirt und dann destillirt (VOLHARD, *A.* 176, 133). — Man destillirt ein äquivalentes G von Natriumformiat, Salzsäure und Holzgeist (BARDY, BORDET, *A. ch.* [5] 16, 561). — geist wird mit Ameisensäure (spec. Gew. = 1,22) digerirt. — Flüssig; Siedep.: $30,4^\circ$ bei 7 (V.); $31,6$ — $32,4$ bei $764,8$ mm. Spec. Gew. = 0,9928 bei 0° (V.); = 0,9797 bei 15° (GE KRÄMER, *B.* 9, 1928). Durch trocknes Chlor entsteht zunächst bei 100° siedendes ame saures Chlormethyl $\text{CHO}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ (HENRY, *B.* 6, 742). Beim Arbeiten im Sonn erhält man Perchlormethylformiat $\text{C}_2\text{Cl}_4\text{O}_2$, eine bei 180 — 185° siedende F keit; spec. Gew. = 1,724 bei 10° (CAHOURS, *A.* 64, 315). Durch eine auf 340 — 3 hitzte Röhre geleitet, geht der Perchlorester in das isomere Chlorkohlenoxyd übe Alkohol bildet er Chlorameisensäureester: $\text{C}_2\text{Cl}_4\text{O}_2 + 2\text{C}_2\text{H}_6\text{O} = 2\text{CClO}_2\text{C}_2\text{H}_5 + 2\text{H}$

Aethylester $\text{CHO}_2\text{C}_2\text{H}_5$. — *Darstellung.* Man destillirt ein Gemenge von (Alkohol (90 %), 7 Thln. Natriumformiat und 10 Thln. conc. Schwefelsäure (LIEBIG). - destillirt Oxalsäureäthylester (durch Kochen von absol. Alkohol mit entwässerter Oxalsä reitet) mit entwässerter Oxalsäure (LÖWIG, *J.* 1861, 599). — Glycerin, Oxalsäure und werden am Rückflusskühler erhitzt und dann destillirt (LORIN, *Bl.* 5, 12). — Technisch stellung: 9 Thle. Stärke werden mit 29 Thln. Braunstein (von 85 % Gehalt) gemischt u einem Gemenge von 28 Thln. Schwefelsäure, 5 Thln. Wasser und 15 Thln. Weingeist übergossen (STINDE, *Dingler, Pol. J.* 181, 402). — Bei $54,3^\circ$ siedende Flüssigkeit Pfirsichkernen riechend. Spec. Gew. = 0,9447 bei 0° (KOPP). Löst sich in 9 Thl. bei 18° . Natrium oder Natriumalkoholat zerlegt den Aether in Kolenoxyd und Al $\text{CHO}_2\text{C}_2\text{H}_5 = \text{CO} + \text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ (GEUTHER, *Z.* 1868, 655).

Beim Einleiten von Chlorgas in ameisensaures Aethyl entsteht ameisens Dichloräthyl $\text{CHO}_2\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_2$, eine nicht unzersetzt siedende Flüssigkeit, vom Gew. = 1,261 bei 16° , welche durch Kalilauge in KCl , essigsaures und ameiser Kali gespalten wird (MALAGUTI, *A.* 32, 39). — Durch anhaltendes Behandeln mit im Sonnenlicht geht das Aethylformiat über in Perchloräthylformiat $\text{C}_3\text{Cl}_6\text{O}_2 = \text{CCl}_3\text{CCl}_3$ identisch mit Perchlormethylacetat $\text{CCl}_3\text{CO}_2\text{CCl}_3$. Bei 200° un siedende Flüssigkeit; spec. Gew. = 1,705 bei 18° . Zerfällt mit Wasser in Trichl säure, CO_2 und HCl ; mit Alkohol in Chlorameisen- und Trichloressigäthylester. Dur glühende Röhre geleitet zerfällt der Perchlorester in Chlorkohlenoxyd und Tri acetylchlorid: $\text{CClO}_2\text{CCl}_2\text{CCl}_3 = \text{CO}\cdot\text{Cl}_2 + \text{CCl}_3\text{COCl}$ (CLOËZ, *A.* 60, 259).

Propylester $\text{CHO}_2\text{C}_3\text{H}_7$. Siedep.: 83° ; spec. Gew. = 0,9188 bei 0° , = 0,8: $38,5^\circ$, = 0,835 bei $72,5^\circ$ (PIERRE, PUCHOT, *A.* 153, 262; 163, 271).

Isobutylester $\text{CHO}_2\text{C}_4\text{H}_9$. Siedep.: $98,5^\circ$; spec. Gew. = 0,8845 bei 0° ; 0,8: $59,8^\circ$ (PIERRE, PUCHOT, *A.* 163, 281).

Isoamylester $\text{CHO}_2\text{C}_5\text{H}_{11}$. — *Darstellung.* Aus Glycerin und Fuselöl (LOR Obstartig riechende Flüssigkeit. Siedep.: 116° (KOPP); spec. Gew. = 0,8743 bei 10° (KOPP); = 0,8809 bei 15° (gegen Wasser von 4°) (MENDELEJEV, *J.* 1860, 7).

2. Essigsäure $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2 = \text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$. — *Vorkommen.* In einigen Pflanzensä kleiner Menge im Organismus (Milz, Muskeln, Schweiß), in den menschlichen Excrei (BRIEGER, *B.* 10, 1028). — *Bildung.* Bei der Oxydation von Alkohol; aus N: methyl und CO_2 : $\text{CH}_3\text{Na} + \text{CO}_2 = \text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}$ (WANKLYN, *A.* 111, 234); beim Ueb von CO über Natriummethylat bei 160° . $\text{CH}_3\text{ONa} + \text{CO} = \text{Na}\cdot\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ (FRÖLICH, . 294). Beim Erhitzen von Acetylenchlorid mit alkoholischem Kali auf 100° (BERT

(83). $C_2H_5Cl + 3KOH = C_2H_5KO_2 + KCl + H_2O$; bei der Oxydation von mit Chromsäurelösung, oder durch Sauerstoff und Kalilösung bei gewöhnlicher Temperatur (BERTHELOT, *B.* 14, 113): $C_2H_5 + O + H_2O = C_2H_5O_2$; beim Schmelzen von freieren organischen Säuren (Apfel-, Wein-, Citronen-, Schleimsäure u. a.) mit; bei der trockenen Destillation organischer Substanzen (Holz, Stärke, Zucker... zessig). — *Darstellung.* Alle in der Industrie verwendete Essigsäure wird durch aus dem Holze gewonnen, der Tafelessig durch Oxydation weingeisthaltiger Flüssigkeiten. In Alkoholsteuern (wie in England) bereitet man Tafelessig aus Malz (Bieressig), oder man reinernt gereinigten Holzelessig.

Wolzelessig (VÖLCKEL, *A.* 86, 66). Die beim Destilliren des Holzes erhaltene wässrige Flüssigkeit wird vom Theer abgegossen und destillirt. Das Destillat sättigt man mit Kalk und gewinnt durch Destillation zunächst den Holzgeist. Der essigsaure Kalk wird gedampft, zur Zerstörung harziger Beimengungen schwach geröstet und dann mit Wasser destillirt. Zur Bereitung der wasserfreien Essigsäure wird trockenes Natriumacetat mit Vitriolöl destillirt. Linde, Weide, Weißbuche liefern am meisten (6,1–6,3%), Fichte, Föhre am wenigsten (2,4–2,8%) Essigsäure. Dem rohen Holzelessig ist etwas Ameisensäure, dagegen mehr Propionsäure und höhere Homologe (bis zu Capronsäure) in stets abnehmender Quantität beigemengt. Bindet man den Essig an Kalk, so bleiben die genannten Säuren in der Mutterlauge des Natriumacetats zurück (Z. 1869, 445). KRÄMER und GRODZKI (*B.* 11, 1356) haben auf diese Weise aus Holzelessig Normalbuttersäure, Normalvaleriansäure und daneben zwei weitere Säuren und eine Säure $C_8H_8O_2$ isolirt.

Schnellelessig. Schnelllessigfabrikation. Der Alkohol kann vermittelst Platin- oder Kupferoxyd oxydirt werden. DÖBEREINER gründete darauf ein Verfahren zur Gewinnung von Essigsäure. Gegenwärtig wird die Oxydation des Alkohols durch Gährung an der Luft in Gegenwart eines Pilzes (*Mycoderma aceti*) ausgeführt. Reiner wässriger Alkohol an der Luft unverändert bleibt, tritt in Flüssigkeit über. Bier, Wein, bekanntlich leicht Essigbildung ein. Es wird dies stets da erreicht, wo die überall vorkommenden Pilzkeime einen zu ihrer Entwicklung günstigen Ort finden. Dort entwickeln sie sich und es tritt Essiggährung ein (PASTEUR, *J.* 1861, 52, 475). Zur Entwicklung des *Mycoderma* bedarf es einiger Phosphate (von Natrium und Magnesia) und des Ammoniaks. Fehlen diese Körper, wie in reinem Weingeist, so findet kein Wachsthum des Pilzes und damit auch keine Essiggährung möglich. Die Gährung erfolgt nur an der Oberfläche der Flüssigkeit. Wird die Mycodermaschicht durch Umrühren zerstört — was zuweilen durch die Essigälchen (*Anguillula aceti*) geschieht — so verliert der Pilz die Fähigkeit, den Sauerstoff der Luft auf den Alkohol zu übertragen. Eine eingetauchte Pilzschicht wird Essigmutter genannt. Eine rasch und normal verlaufende Alkoholsäuerung verlangt die Gegenwart von fertiger Essigsäure und Alkohol. An Letzterem, so bewirkt der Pilz eine totale Oxydation der gebildeten Essigsäure zu Kohlensäure und Wasser. Eine gelinde Wärme (20–35°) fördert die Essiggährung, eine zu hohe Temperatur (über 50°) tödtet den Pilz und vernichtet alle Gährung.

Weinelessigfabrikation (in Orleans) wird in die Fässer starker Essig und Wein gegeben. Die Fässer sind mit Löchern versehen, durch welche die Luft einströmen kann. Es dauert etwa 8 Tage, bis die Säuerung des Weines beendet ist. Der Gehalt an fremden Bestandtheilen ist die Ursache des besonderen Geschmacks des Weinessigs. Noch mehr Riech- und andere Stoffe enthält der aus Obstsaften gewonnene Essig. Der aus Malz gewonnene Bieressig hat aus ähnlichem Grunde, der vielen stickigen Beimengungen wegen, einen unangenehmen Beigeschmack. Da der Luft in den Fässern nur eine geringe Oberfläche geboten wird, so hat PASTEUR das Verfahren der Essigfabrikation dahin abgeändert, dass er auf eine flache Schicht von Essig und Wein eine Mycodermaschicht ausbreitet und jeden Tag neue Mengen Wein (oder Alkohol) zusetzt.

Die Essiggährung wird bedeutend beschleunigt, wenn man die alkoholhaltige Flüssigkeit (z. B. Branntwein) durch Fässer tropfen lässt, welche mit Kohle, Coaks oder Buchenholzkohle gefüllt sind, die man vorher gehörig mit Essigsäure getränkt hat. Der Alkohol kommt dadurch in eine innigere Berührung mit der Luft, und dem Pilze werden Stützpunkte zur Ausbildung geboten. Es genügt den Alkohol 3–4 mal durch die Fässer zu lassen um ihn völlig zu säuern (Schnellelessigfabrikation). Durch die Oxydation steigert sich die Temperatur im Innern der Fässer auf 38–42°, und es findet daher stets einen Verlust (6%) durch Verdunstung.

Essigsäure erstarrt bei +16,75° (RÜDORFF, *B.* 3, 390); 17,5° (SONSTADT, *J.* 1861, 1), und siedet bei 118,1° (cor.) (LINNEMANN, *A.* 160, 214). Spec. Gew. = 1,0533

bei 15° (OUDERMANS), = 1,0514 bei 20° (LANDOLT, *J.* 1862, 24); 1,08005 bei 0° (*J.* 1847/48, 67); 1,0635 bei 10° (DELFFS, *J.* 1854, 26); = 1,0607 bei 15° (gegen von 4°) (MENDELEJEW, *J.* 1860, 7). Essigsäure auf stark erhitztes Chlorzink g zersetzt sich unter Bildung von CO, CO₂, C₂H₄, C₃H₆, Isobutylen und wenig (LEBEL, GREENE, *Am.* 2, 26). Essigsäure bei 300—350° über Zinkstaub geleitet, Wasserstoff, Aceton, CO und etwas Propylen. Aehnlich verhält sich Essigäther, n daneben noch Athylen gebildet (JAHN, *M.* 1, 683).

Dampftension der Essigsäure: LANDOLT, *A. Spl.* 6, 157.

Siedep. der wässerigen Essigsäure: ROSCOE, *A.* 125, 325.

Eisessig. Der Dampf der Essigsäure ist ätzend sauer und brennbar. Es zieht aus der Luft Wasser an. Hierbei tritt bis zu einem bestimmten Punkte O tion und damit Erhöhung des spec. Gewichtes ein.

Specifisches Gewicht der wässrigen Essigsäure.

| Gewichtsproc. Essigsäure. | Spec. Gew. bei 15°. | Gewichtsproc. Essigsäure. | Spec. Gew. bei 15°. | Volumproc. | Spec. bei |
|------------------------------|------------------------|------------------------------|------------------------|------------|--------------|
| 5 | 1,0067 | 55 | 1,0653 | 1 | 1,00 |
| 10 | 1,0142 | 60 | 1,0685 | 3 | 1,00 |
| 15 | 1,0214 | 65 | 1,0712 | 5 | 1,00 |
| 20 | 1,0284 | 70 | 1,0733 | 10 | 1,01 |
| 25 | 1,0350 | 75 | 1,0746 | 20 | 1,02 |
| 30 | 1,0412 | 80 | 1,0748 | 30 | 1,04 |
| 35 | 1,0470 | 85 | 1,0739 | 40 | 1,02 |
| 40 | 1,0523 | 90 | 1,0713 | 50 | 1,00 |
| 45 | 1,0571 | 95 | 1,0660 | 60 | 1,00 |
| 50 | 1,0615 | 100 | 1,0553 | 70 | 1,00 |
| — | — | — | — | 80 | 1,00 |
| — | — | — | — | 90 | 1,00 |
| — | — | — | — | 100 | 1,00 |

(OUDEMANS, *Z.* 1866, 750).

(DUCLAUX, *A. ch.* [5])

Das Maximum der Dichte liegt bei 0° zwischen 80—82%, bei 15° zwischen 77 und bei 40° zwischen 75—77% Essigsäure, also etwa der Formel C₂H₄O₂.H₂O = C(OH)₃ entsprechend (= 77% Essigsäure).

Der Gehalt einer wässerigen Essigsäure lässt sich demnach nur dann vermittl Aräometers bestimmen, wenn die Stärke derselben annähernd bekannt ist.

Reaktionen der Essigsäure. Man kann die Essigsäure bereits an ihre ruche erkennen: — Versetzt man ein trockenes Acetat mit Weingeist und S säure und erwärmt, so tritt der charakteristische Geruch des Essigäthers Eisenchlorid bewirkt in der Lösung eines Alkaliacetats eine blutrothe Färb Concentrirte Lösungen von Alkaliacetaten geben mit Silbernitrat einen Niede von Silberacetat, der sich beim Kochen löst und beim Erkalten krystallisirt. — säureanhydrid mit trockenem Kaliumacetat geglüht, entwickelt durchdringende kodylgeruch.

Quantitative Bestimmung. Freie Essigsäure titirt man mit Natri Ammoniak) und Curcumatinktur (oder Lackmus), oder Methylanilinviolett (Wi 15, 108). Bei einer wässerigen Essigsäure genügt es den Erstarrungspunkt stimmen (RÜDORFF, *B.* 3, 390; GRIMAU, *J.* 1873, 24).

| Gewichtsproc. Wasser. | Erstarrungs- temp. | Gewichtsproc. Wasser. | Erstarrungs- temp. | Gewichtsproc. Wasser. | Ersta te |
|--------------------------|-----------------------|--------------------------|-----------------------|--------------------------|-------------|
| 0,5 | + 15,65° | 13,04 | — 0,2° | 49,4 | — 19 |
| 1,00 | 14,8° | 17,35 | 5,1° | 61,7 | 14 |
| 2,91 | 11,95° | 19,35 | 7,4° | 76,23 | 8 |
| 4,76 | 9,4° | 23,52 | 11,7° | 79,22 | 7 |
| 6,54 | 7,1° | 33,56 | 20,5° | 81,89 | 6 |
| 9,91 | 3,6° | 38,14 | 24,0° | 83,79 | 5 |
| | | 44,50 | 22,3° | | |

Aus verdünnter Essigsäure scheidet sich beim Abkühlen reines Eis aus. A Säure, die 21% Wasser enthält, wird bei 0° reine Essigsäure abgeschieden (So

34). Essigsaure Salze (essigsauren Kalk) destillirt man mit Phosphorsäure und das Destillat mit Natron (FRESSENIUS, *Fr.* 5, 315; 14, 172), oder man fällt mit Oxalsäure, titirt das Filtrat mit Natron und bestimmt die überschüssige Oxalsäure durch Fällen mit Kalk (FRESSENIUS, *Fr.* 13, 159).

$\text{H}_2\text{O}_2 \cdot \text{HBr}$ (?). Eisessig absorbiert eine dieser Formel entsprechende Menge Bromstoffgas. Beim Hindurchleiten trockener Luft entweichen $\frac{2}{3}$ des aufgenommenen Wasserstoffes (HELL, MÜHLHÄUSER, *B.* 12, 734).

$\text{H}_2\text{O}_2 \cdot \text{Br}_2 \cdot \text{HBr}$. *Bildung.* Durch Eintragen von Brom in mit Bromwasserstoff-sättigte Essigsäure (STEINER, *B.* 7, 184; HELL, MÜHLHÄUSER, *B.* 11, 244). Aus Säure und Brom bei Gegenwart von wenig (10 Tropfen) Schwefelkohlenstoff (HELL, MÜHLHÄUSER, *B.* 10, 2102). — Morgenrothe, strahlige Krystalle. Schmelzp.: $39-40^\circ$. stechend und die Augen zu Thränen reizend. Aeusserst hygroskopisch und zerfällt. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig, schwerer in CS_2 . Wird durch Wasser zersetzt. Zerfällt bei der Destillation unter Bildung von HBr und Bromessig-

säure. Vielleicht existiren mehrere Verbindungen von Essigsäure mit HBr und Brom. Die obige Verbindung ist die beständigere (HELL, MÜHLHÄUSER, *B.* 12, 727).

$\text{H}_2\text{O}_2 \cdot \text{Br}_2 \cdot \text{HCl}$ (?). Morgenrothe Nadeln oder Prismen sehr unbeständig (HELL, MÜHLHÄUSER, *B.* 12, 732).

Essigsauren Salze sind in Wasser löslich. Erhitzt man sie mit Wasser in höherer Temperatur, so zerfallen sie meist in Essigsäure und Metalloxyd (RIBAN, *B.* 9, 1133). Von den Acetate gegen absoluten Alkohol: KRAUT, *A.* 157, 323. — Die essigsauren Salze entwickeln, bei der Elektrolyse ihrer wässrigen Lösung, Wasserstoff an dem Kathoden- und Kohlendioxid an der anderen Pole. Mit Natronkalk geglüht, geben sie Gas.

Salze: RAMMELSBERG, *J.* 1853, 436; SCHABUS, *J.* 1854, 433.

$\text{H}_2\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$. *Darstellung:* BERTHELOT, *B.* 22, 440; SMIT, *B.* 24, 539. Schmilzt bei 100° (KRAUT, *J.* 1863, 321). Verliert beim Erhitzen erst Ammoniak und liefert dann ein aus Ammoniak und Ammoniumbiacetat bestehendes Destillat (KÜNDIG, *A.* 105, 277). Nadeln; äusserst löslich in Wasser. Geht schon beim Stehen über Schwefelsäure in saures Salz $\text{NH}_4 \cdot \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ über (KRAUT). Die wässrige Lösung des neutralen Salzes wird in der Medicin (Spiritus Mindereri). Dissociation des Ammoniumacetates: DIBBITS, *J.* 1872, 28; LEEDS, *J.* 100, 100. — $2\text{NH}_4 \cdot \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2 \cdot 3\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Lange flache Nadeln (BERTHELOT, *B.* 24, 539). — $\text{NH}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$. Prismen (aus absol. Alkohol). Schmelzp.: $87-88^\circ$ (LOSSEN, *A. Spl.* 1861, 1861). — $\text{Li} \cdot \text{A} + 2\text{H}_2\text{O}$. Rhombische Krystalle (SCHABUS). Hält $1\text{H}_2\text{O}$ (RAMMELSBERG, *A.* 56, 56). — $\text{Li} \cdot \text{A} \cdot \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$. Schmelzp.: 99° (LESCOEUR, *B.* 24, 517). Krystallisirt auch mit $1\text{H}_2\text{O}$ bei 89° schmelzenden Tafeln (L.). — $\text{Na} \cdot \text{A} + 3\text{H}_2\text{O}$. Monokline Säulen. Spec. Gew. = 1,40 (KRAUT, *J.* 1860, 17); = 1,420 (BUIGNET, 1861, 15). Löslich in 3,9 Thln. Wasser bei 0° ; 1 Thln. bei 37° ; in 1,7 Thln. bei 48° (OSANN). Temperaturerniedrigung beim Lösen in Wasser: REIDORFF, *J.* 1869, 57. — Gefrierpunkt der Lösungen: REIDORFF, *J.* 1871, 35. — der wässrigen Lösung: LEGRAND, *A.* 17, 36. — Es lösen bei 18° 100 Thle. Alkohol per Gew. = 0,9851) 35,9 Thle.; — (0,9528) — 23,5 Thle.; — (0,9088) — 14,6 Thle.; — (0,875) — 10 Thle. krystallisirten Salzes. Die Löslichkeit hängt also vom Wassergehalt des Alkohols ab und ist für absoluten Alkohol = 0 (GERARDIN, *J.* 1865, 67). — Schmelzp.: 58° ; Siedep.: 123° (JEANNEL, *J.* 1866, 303); Schmelzp.: 59° ; Siedep.: 120° (ZETTNOW, *J.* 1871, 548). Alkalische Eigenschaften des Natriumacetates: JEANNEL, *J.* 1866, 303. — Wärmeentwicklung beim Lösen des Salzes: THOMSEN, *B.* 6, 712. — Volumänderung beim Lösen: FAURE, *J.* 1874, 94. — Uebersättigte Lösungen des Natriumacetates: REISCHAUER, *A.* 115, 116; *J.* 1867, 391; BAUMHAUER, *J.* 1868, 41. — Tension der wässrigen Lösungen: BABO, *J.* 1868, 94. — Beim Schmelzen von Natriumacetatlösungen wird Alkohol gebildet (BÉCHAMP, *J.* 1868, 438). — Ein Gemisch gleicher Theile Natriumacetat und Kalisalpeter explodirt heftig beim Erhitzen. Aus Natriumacetat, Schwefel und Salpeter kann ein wirksames Schießpulver hergestellt werden (VIOLETTE, *J.* 1871, 1028).

Spec. Gew. der wässrigen Natriumacetatlösung (FRANZ, *J.* 1872, 51). (Bei $17,5^\circ$ gegen 4°).

| Gehalt an $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$. | Spec. Gew. | Gehalt an $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$. | Spec. Gew. |
|--|------------|--|------------|
| 5% | 1,0292 | 20% | 1,1074 |
| 10% | 1,0538 | 25% | 1,1374 |
| 15% | 1,0802 | 30% | 1,1706 |

Spez. Lösung — 1,1842.

Bei anhaltendem Einleiten von CO_2 in eine gesättigte, wässrige Natriumacetatlösung Essigsäure ausgetrieben und NaHCO_3 gebildet (SETSCHENOW, *B.* 8, 540).

Saure Natriumacetate: $\text{Na}\bar{\text{A}}\cdot\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$. Kubische Krystalle (VILLIERS, *B.* 29, 30, 175). — $\text{Na}\bar{\text{A}}\cdot 2\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$. Lange Nadeln (LESCOEUR, *B.* 22, 156). Hält $1\text{H}_2\text{O}$ (VILLIERS, *B.* 29, 153). VILLIERS (*B.* 30, 153) beschreibt noch 3 andere Salze: $5\text{Na}\bar{\text{A}}\cdot 4\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \cdot 4\text{Na}\bar{\text{A}}\cdot\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2 + 11\text{H}_2\text{O}$ und $5\text{Na}\bar{\text{A}}\cdot 2\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2 + 13\text{H}_2\text{O}$.

Doppelsalze mit Natriumformiat $\text{NaCHO}_2 \cdot 2\text{CH}_2\text{O}_2 + \text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ (LESCOEUR, *B.* 23, 260). — $\text{Na}\cdot\text{CHO}_2 + \text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ (FITZ, *B.* 13, 1315). — $\text{K}\cdot\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$. Zerfällt krystallisirt schwer. Löslich in 0,531 Thln. Wasser bei 2° ; in 0,437 Thln. bei $13,9^\circ$; in 1 Thln. bei 62° (OSANN). Eine siedend gesättigte Lösung hält auf 1 Thl. Salz 0,125 Thl. W. und siedet bei 169° (BERZELIUS). Löslich in 3 Thln. kaltem und in 2 Thln. heissem, klarem Alkohol (DESTOUCHES). Aus der Lösung des Salzes in Alkohol (von $97-100\%$) durch CO_2 viel K_2CO_3 gefällt, indem gleichzeitig Essigäther gebildet wird (PELOUZE, *A.* 5, 37). — Bei der Elektrolyse einer concentrirten wässrigen Lösung von Kaliumacetat werden auf Pol Aethan, Aethylen C_2H_4 und die Aethylester der Ameisen-, Essig- und Kohlensäure unterschieden (KOLBE, KEMPF, *J. pr.* [2] 4, 46). — Siedep. der wässrigen Lösungen: $\text{Na}\bar{\text{A}}\cdot\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ *A.* 17, 37. — $\text{K}\bar{\text{A}}\cdot\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$. Prismen. Schmelzp.: 148° . Kommt bei 200° ins Kochen zerfällt dabei in neutrales Acetat und Essigsäure (Darstellung von reinem Eisessig [MILNER, *A.* 52, 274]). — $\text{K}\bar{\text{A}}\cdot 2\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$. Zerfliessliche Blättchen. Schmelzp.: 112° . Zersetzt sich bei 170° . Spec. Gew. = 1,40 (LESCOEUR, *B.* 22, 156). — $\text{Rb}\cdot\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$. Blättchen (GRAND, *J.* 1863, 184). — $\text{Mg}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 + 4\text{H}_2\text{O}$. Monokline Krystalle (HAUER, *J.* 1855, 501). — $\text{Ca}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 + \text{H}_2\text{O}$. Kleine, dünne Nadeln (LIUBAWIN, *Z.* 12, 134). Leicht löslich in W. Wird daraus durch Alkohol als Gallerte gefällt, die nach 24 Stunden krystallinisch wird (VON, *J.* 1860, 309). — Verhalten gegen Cyanquecksilber in der Hitze: NACHBAUR, *A.* 110, 309.

Spec. Gew. der wässrigen Lösung bei $17,5^\circ$ (FRANZ, *J. pr.* [2] 5, 296).

| % an $\text{Ca}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ | Spec. Gew. | $\text{Ba}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ | Spec. Gew. |
|--|------------|---|------------|
| 5 | 1,0330 | — | 1,0436 |
| 10 | 1,0492 | — | 1,0758 |
| 15 | 1,0666 | — | 1,1120 |
| 20 | 1,0874 | — | 1,1522 |
| 25 | 1,1130 | — | 1,1952 |
| 30 | 1,1426 | — | 1,2402 |
| 35 | — | — | 1,2954 |
| 40 | — | — | 1,3558 |

$\text{Cl}\cdot\text{Ca}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 + 5\text{H}_2\text{O}$ (FRITZSCHE, *P.* 28, 123). Krystallisirt monoklin (HANDL, *J.* 1843, 438). — $\text{Ca}\bar{\text{A}}\cdot\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (VILLIERS, *B.* 30, 175). — $\text{Sr}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$. Krystallisirt bei 15° mit $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ und bei grosser Kälte mit $4\text{H}_2\text{O}$ in monoklinen Säulen (MITSCHERLICH). — $\text{NO}_3\cdot\text{Ca}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ (HAUER, *J.* 1858, 281). Krystallisirt triklin (ZEPHAROVICH, *J.* 1860, 186). — $\text{Sr}\bar{\text{A}}\cdot\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. — $3\text{Sr}\bar{\text{A}}\cdot 4\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$. — $2\text{Sr}\bar{\text{A}}\cdot 3\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2 + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ (VILLIERS, *B.* 30, 176). — $\text{Ba}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 + \text{H}_2\text{O}$. Platte Säulen (MITSCHERLICH); trikline Krystalle (FITZ, *B.* 13, 1316). Spec. Gew. = 2,19 (BOEDECKER, *J.* 1860, 17), und wasserfrei = 2,19 (SCHRÖDER, *B.* 12, 564). — Krystallisirt bei 0° mit $3\text{H}_2\text{O}$ in monoklinen Säulen (MITSCHERLICH; RAMMELBERG). Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol. — Spec. Gew. der wässrigen Lösungen (s. oben). — Dissociation der Lösungen: DIBBITS, *J.* 1872, 187. — Lösungswärme: THOMSEN, *J.* 1873, 67, 68; BERTHELOT, *J.* 1873, 77). — $\text{NO}_3\cdot\text{Ba}\bar{\text{A}}\cdot\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ (LUCIUS, *A.* 103, 113). — $\text{Ba}\bar{\text{A}}\cdot\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. — $\text{Ba}\bar{\text{A}}\cdot 2\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ (VILLIERS, *B.* 30, 177). — $\text{Zn}\bar{\text{A}}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Monokline Blättchen (RAMMELBERG). Spec. Gew. = 1,718 (BOEDECKER). Sehr leicht löslich in Wasser. Volumänderung beim Lösen: FALVALSON, *J.* 1874, 95. — Schmilzt (wasserhaltig) bei $235-237^\circ$ und wasserfrei bei $241-243^\circ$. Sublimirt in (wasserfreien) Krystallen, namentlich bei vermindertem Drucke (FRANCHIMONT, *J.* 1872, 11). — Verhalten in der Hitze: VÖLCKEL, *A.* 34, 220. — Wird in der Medicin benutzt. Aus der wässrigen Lösung wird durch H_2S alles Zink gefällt (Trennung des Zinks vom Mangan u. s. w.). — $\text{Zn}\bar{\text{A}}\cdot\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ (LUTSCHAK, *B.* 5, 30). — $\text{Cd}\bar{\text{A}}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Monokline Krystalle (HAUER, *J.* 1855, 502; HANDL, *J.* 1859, 325). — $\text{Hg}\bar{\text{A}}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Schuppen (LEFORT, *A.* 56, 186). Löslich in 133 Thle. Wasser von $12-15^\circ$ (GAROT). Entwickelt bei $250-300^\circ$ Essigsäure. — $\text{Hg}\bar{\text{A}}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Tafeln. Löslich in 4 Thln. Wasser bei 10° (GAROT) in 2,75 Thln. bei 19° ; in 1 Thl. kochendem Wasser (STROMEYER); löslich unter theilweiser Zersetzung in 17,7 Thle. Alkohol (spec. Gew. = 0,811) bei 19° (STROMEYER). — $\text{Hg}\bar{\text{A}}\cdot 2\text{NH}_3$. Rechtwinklige Tafeln (HIRZEL, *J.* 1851, 437). — $\text{Hg}\bar{\text{A}}\cdot\text{HgS}$. Weisses, krystallinisches Pulver. Giebt beim Behandeln mit Ammoniak (spec. Gew. = 0,96) ein amorphes, orangefarbenes Pulver $\text{Hg}\bar{\text{A}}\cdot 2\text{HgS}\cdot\text{HgNH}_2$ (PALM, *J.* 1862, 220).

das neutrale Aluminiumacetat (Rothbeize für den Kattundruck und Wollenfärberei) ist in Lösung bekannt und wird durch Vermischen von Aluminiumsulfat und Bleiacetat erhalten. (Diese Lösung wird auch zur Darstellung wasserdichter Zeuge benutzt.) Wird eine Menge des neutralen Acetats unter 38° rasch verdampft, so hinterbleibt ein in Wasser lösliches $\text{Al}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_4\text{O} + 4\text{H}_2\text{O}$. Bei längerem Stehen dieser Lösung in der Kälte fällt ein unlösliches Salz: $\text{Al}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_4\text{O} + 5\text{H}_2\text{O}$, und beim Kochen sofort das ebenfalls unlösliche Salz $\text{Al}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_4\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$ nieder (CRUM, *A.* 89, 156). — Durch längeres Stehen einer Lösung von Aluminiumacetat (von $8-9^{\circ}$ BARMÉ) erhielt TISSIER (*J.* 1858, 282) einen krystallinischen Niederschlag: $\text{Al}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_4\text{O} + 6\text{H}_2\text{O}$, der sich nicht in Wasser und nur wenig in verdünnten Säuren auflöst: $-\text{Ce}\bar{\text{A}}_2 + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ (CZUDNOWICZ, *J.* 1861, 187). Kleine Nadeln, in heißem Wasser rasch löslich als in kaltem. — $\text{Ce}_3(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_7\text{O}_8(\text{OH})$ (ERK, *J.* 1870, 324). — $\text{Eb}\bar{\text{A}}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ (MANN, *B.* 6, 712). — $\text{Ti}\bar{\text{A}}_2$. Nadeln (CROOKES, *J.* 1863, 255). Krystallisirt mit $1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ in rhombischen Tafeln (WILLM, *J.* 1865, 254) und aus absolutem Alkohol mit $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ (CARSTEN, *J.* 1867, 281). — $\text{Ti}\bar{\text{A}}.\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$. Schmelzp.: 64° (LESCOEUR, *B.* 24, 516). — $\text{La}\bar{\text{A}}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ (CZUDNOWICZ, *J.* 1860, 129). — Das basische Lantanacetat wird durch Jod in blau gefärbt (DAMOUR, *A.* 101, 365).

$\text{PbC}_2\text{H}_3\text{O}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$. Bleizucker, Saccharum Saturni. — *Darstellung.* Wird am einfachsten durch Lösen von Bleiglätte in Essigsäure dargestellt. War hierbei eine gefärbte Bleiglätte benutzt worden, so genügt es, der genügend concentrirten Lösung etwas Schwefelwasserstoff hinzuzusetzen, um die beigemengten Farbstoffe niederzuschlagen (WICHMANN, *J.* 1853, 282). — Gekörntes Blei oder dünne Bleiplatten bei Luftzutritt mit Essigsäure zu behandeln, ist, wegen Verlustes an Säure wegen, weniger vorthellhaft. — Monokline Krystalle. Spec. Gew. = 1,1399 (BRIGNET, *J.* 1861, 15). Sehr leicht löslich in Wasser, leicht löslich in Weingeist, unlöslich in kaltem, absolutem Alkohol. Löslich in 15–16 Thln. (von 80%) bei 19° (PLÖCHL, *B.* 13, 1646). Durch anhaltendes Behandeln mit absolutem Alkohol wird dem Salze alles Krystallwasser entzogen (PAYEN, *A.* 25, 116). — Eine bei 15° gesättigte, wässrige Lösung hält im Liter 387,623 g Salz und zeigt ein spec. Gew. = 1,236673 (MICHEL, KRAFFT, *J.* 1854, 296).

Spec. Gew. der wässrigen Lösung bei 14% (OUDEMANS, *J.* 1868, 29):

| krystall. Salz | Spec. Gew. | % krystall. Salz | Spec. Gew. |
|----------------|------------|------------------|------------|
| 1 | 1,0057 | 20 | 1,1399 |
| 5 | 1,0317 | 25 | 1,1808 |
| 10 | 1,0659 | 30 | 1,2248 |
| 15 | 1,1018 | 33 | 1,2525 |

Lösungswärme des Bleizuckers: THOMSEN, *J.* 1873, 66; BERTHELOT, *J.* 1873, 77. — Dissoziation der Lösungen: DIBBITS, *J.* 1872, 28.

Bleizucker schmilzt bei 75° . Verliert im Vacuum über Vitriolöl alles Krystallwasser. Aus wässriger Bleizuckerlösung wird durch CO_2 um so mehr PbCO_3 gefällt, je verdünnter die Lösung ist. Und umgekehrt: je stärker eine Essigsäure ist, um so mehr löst sie Bleicarbonat (BOY, *A.* 20, 177). — Aus concentrirter wässriger Bleizuckerlösung wird durch NH_3 allmählich basisches Salz gefällt; gießt man aber die Bleizuckerlösung in überschüssiges concentrirtes Ammoniak so wird Pb(OH)_2 gefällt (PAYEN).

$\text{PbC}_2\text{H}_3\text{O}_2$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von frischgefälltem Chlorblei mit Bleizuckerlösung auf 180° (CARIUS, *A.* 125, 87). — Monokline Prismen. Schwer, aber unzersetzt in Eisessig. Zerfällt beim Behandeln mit Wasser in PbCl_2 und das in Wasser leicht lösliche Salz $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2.\text{ClPb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2) + 3\text{H}_2\text{O}$, welches krystallisirt und durch Eisessig wieder in $\text{PbC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ übergeführt wird. — $\text{Br.PbC}_2\text{H}_3\text{O}_2$, kleine monokline Krystalle (C.) — $\text{J.PbC}_2\text{H}_3\text{O}_2$, kleine monokline Krystalle. — $\text{Pb}\bar{\text{A}}_2 + \text{Na}\bar{\text{A}} + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, monokline Krystalle (RAMMELT, *J.* 1855, 503). — $2\text{Pb}\bar{\text{A}}_2.\text{PbCl}_2.2\text{Na}\bar{\text{A}}.2\text{NaCl} + 2\text{H}_2\text{O} (?)$ (NICKLES, *J.* 1863, 331). — $\bar{\text{A}}_2.2\text{PbO}.4\text{K}\bar{\text{A}}$ (TADDEI, *J.* 1847, 48, 548).

oppelsalz mit Bleiformiat $\text{CHO}_2.\text{Pb}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3 + 2\text{H}_2\text{O}$. *Darstellung.* Man löst Bleiformiat und 3 Thle. Bleizucker in möglichst wenig heißem Wasser (PLÖCHL, *B.* 13, 1647). — Nadeln. Leicht löslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol.

basische Bleiacetate $\text{OH.Pb}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3$. *Darstellung.* Man übergießt Bleizucker mit absolutem Alkohol und krystallisirt den Rückstand aus heißem, absolutem Alkohol (PLÖCHL, *B.* 13, 1647). — Perlmutterglänzende, sechseckige Täfelchen. Leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol. Zersetzt sich beim Umkrystallisiren aus Wasser in Bleizucker und ein basischeres Salz. — $\text{Pb}\bar{\text{A}}_2.\text{PbO} + 2\text{H}_2\text{O}$, Bleiessig, (Lectum Saturni). Wird durch Auflösen von Bleiglätte in Bleizuckerlösung und Abdampfen bei gelinder Wärme in Nadeln krystallisirt. Die Auflösung der Glätte erfolgt besonders schnell, wenn die Bleizuckerlösung in einer Schale zum Sieden erhitzt wird (ROCHLEDER, *J.* 1858, 283). — Hält nur $1\text{H}_2\text{O}$ (WITT-

STEIN, A. 52, 253). Leicht löslich in Wasser und in Alkohol von 90%. Reagirt: wird durch CO_2 zerlegt. Eine mit Alkohol vermischte Lösung von Bleiessig ist das GOULARD'sche Wasser, welche meist trübe ist, wegen des darin suspendirten Bleis (Zuweilen enthält der Niederschlag aber auch PbSO_4 , wenn bei der Bereitung des Bleischwefelsäurehaltiges Wasser benutzt worden war.) — $\text{Pb}\bar{\text{A}}_2 \cdot 2\text{PbO} + \text{H}_2\text{O}$. Darstellung: Lösen von PbO in Bleizucker. Durch Vermischen einer Lösung des neutralen Salzes wird das Salz in seideglänzenden Nadeln erhalten (PAYEN, A. ch. [4] 8, 6; LÖWE, Z. 18). Löslich in 5,55 Thln. Wasser bei 100° (PAYEN, A. 25, 124). Unlöslich in absolutem Alkohol. Beim Erhitzen von Bleizucker auf 280° oder durch Auflösen von PbO in Bleizucker Salz $2\text{Pb}\bar{\text{A}}_2 \cdot \text{PbO}$ entstehen (PAYEN, SCHINDLER), — und durch Behandeln von Bleizucker mit überschüssigem Ammoniak (BERZELIUS) ein Salz $\text{Pb}\bar{\text{A}}_2 \cdot 5\text{PbO} + 3\text{H}_2\text{O}$. Weder W. noch LÖWE vermochten diese beiden Salze darzustellen.

Essigsäures Chromoxyd krystallisirt in hexagonalen Blättchen (SCHABUS). — $\text{Cr} + \text{H}_2\text{O}$, grüne Krystalle; — $\text{Cr}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2(\text{OH})$ (SCHIFF, A. 124, 168); — $\text{Cr}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3 + 3\text{H}_2\text{O}$; — $\text{Cr}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_4(\text{NO}_3)(\text{OH}) + \text{H}_2\text{O}$, grüne Blätter; — $\text{Cr}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_5(\text{NO}_3) + \text{Cr}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3(\text{NO}_3)\text{O}$ (SCHÜTZENBERGER, Z. 1868, 531). — $[\text{Cr}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_6]_2\text{O} \cdot 2\text{CrO}_3$ (ETARD, Bl. 27, 250).

$\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ (PÉLIGOT, A. 41, 149; WERTHEIM, Berz. Jahrb. 24, 212) basische Krystalle (SCHABUS). Krystallisirt unter $+10^\circ$ mit $3\text{H}_2\text{O}$ in Quadratoctaëd. Verliert bei 100° nur $1\text{H}_2\text{O}$ und den Rest erst bei 275° . Leicht löslich in Wasser und bildet sehr leicht Doppelsalze (WERTHEIM; WESELSKY, J. 1858, 282). — $\text{UO}_2\bar{\text{A}}_2 \cdot \text{NH}_4\bar{\text{A}}$. — $\text{UO}_2\bar{\text{A}}_2 \cdot \text{Na}\bar{\text{A}}$, regelmässige Tetraëder. Spec. Gew. = 2,55 (BOEDEKER); — $\text{UO}_2\bar{\text{A}}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, quadratische Prismen (vgl. SCHABUS). — $2\text{UO}_2\bar{\text{A}}_2 \cdot \text{Mg}\bar{\text{A}}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$ (WRT.). Kryst. mit $12\text{H}_2\text{O}$ in rhombischen Krystallen (WESELSKY). — $2\text{UO}_2\bar{\text{A}}_2 \cdot \text{Ca}\bar{\text{A}}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$ (WRT.). — $\text{UO}_2\bar{\text{A}}_2 \cdot \text{Sr}\bar{\text{A}}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ (WES.); — $2\text{UO}_2\bar{\text{A}}_2 \cdot \text{Ba}\bar{\text{A}}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ (WRT.); — $2\text{UO}_2\bar{\text{A}}_2 \cdot \text{Zn}\bar{\text{A}}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ (WRT.). Hält $7\text{H}_2\text{O}$ (WES.); — $2\text{UO}_2\bar{\text{A}}_2 \cdot \text{Cd}\bar{\text{A}}_2 + 5\text{H}_2\text{O}$ (WES.); — $\text{UO}_2\bar{\text{A}}_2 \cdot \text{Pb}\bar{\text{A}}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ (WRT.). — $\text{Mn}\bar{\text{A}}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$, monokline Krystalle (RAMMELSBERG, HAUER, HOCHSTETTER, J. 1855, 1856). Lösungswärme: BERTHELOT, J. 1873, 77. Aus der erwärmten wässrigen Lösung wird durch Chlor oder Brom alles Mangan als Superoxyd gefällt (Trennung des Mangans von den Eisenoxysalzen). Dieselbe Reaktion wird in der Färberei ausgeführt. (Bisterbraun). — $2\text{UO}_2\bar{\text{A}}_2 \cdot \text{Mn}\bar{\text{A}}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$ (WESELSKY, J. 1858, 283). — $\text{Mn}\bar{\text{A}}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ (VILLIERS, Bl. 30, 177). — $\text{Fe}\bar{\text{A}}_2$, monokline Krystalle (MARIGNAC, J. 1855, 501); — $\text{Fe}\bar{\text{A}}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$. Scheidet sich aus der Lösung des neutralen Acetates bei Winterkälte in dunkelrothen Blättchen ab, die an der Luft zu einem ockergelben Pulver zerfallen (E. MAYER, J. 1856, 487). — Beim Verdunsten der Lösung im Vacuum oder an der Luft bei niedriger Temperatur hinterbleibt ein Salz $\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ (MAYER). Erhitzt man die Lösung des neutralen Acetates längere Zeit zum Kochen, so fällt Eisen als Oxydhydrat gefällt (Trennung des Eisenoxys von Mangan, Zink, Kobalt, Nickel). Auch aus einer bloß nahe zum Sieden erhitzten Lösung wird durch etwas Schwefelsäure Eisen als Alkalisulfat alles Eisen gefällt (PÉAN, J. 1855, 402). Durch Untersuchung des Spekt. der Lösungen hat BETTENDORFF (Z. 1866, 641) nachgewiesen, dass Kaliumacetat und Eisenoxydacetat vollständig umsetzen in KCl und Eisenoxydacetat. — Magnetismus der Lösungen von Eisenoxydacetat und daraus abgeleiteter Gehalt der Lösung an colloïdalem Eisenoxys: WILHELM, J. pr. [2] 9, 161. — Die Lösung des Eisenoxydacetates findet in der Medicin Verwen. — $\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2(\text{OH})$, amorph, löslich in Wasser und Alkohol (OUDEMANS, J. 1858, 1859). — $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2(\text{OH})_4 \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ (SCHEURER, Bl. [1863] 5, 345). — $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_4\text{Cl}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$, lichtrothe Prismen (SCHEURER). — $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3\text{Cl}_2(\text{OH}) + 3\text{H}_2\text{O}$ (SCHEURER, A. ch. [3] 63). — $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_4(\text{NO}_3)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$; — $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_4(\text{NO}_3)(\text{OH}) + 4\text{H}_2\text{O}$; — $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2(\text{NO}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ (SCHEURER, J. 1861, 307); — $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3(\text{NO}_3)(\text{OH}) + 2\text{H}_2\text{O}$ (SCHEURER, J. 1861, 307); — $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3(\text{NO}_3)_2 + 8\text{H}_2\text{O}$ (SCH., Bl. [1863] 5, 344).

Doppelsalz mit Eisenoxysformiat: $\text{Fe}_2(\text{CHO}_2)_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2(\text{NO}_3)(\text{HO}) + 5\text{H}_2\text{O}$ (SCHEURER, Bl. 5, 348). — $\text{Co}\bar{\text{A}}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$, monokline Krystalle (RAMMELSBERG). Spec. Gew. = 1,57 bei $15,7^\circ$ (STALLO, B. 11, 1505); — $2\text{UO}_2\bar{\text{A}}_2 \cdot \text{Co}\bar{\text{A}}_2 + 7\text{H}_2\text{O}$ (WESELSKY, J. 1858, 282). — $6\text{H}_2\text{O}$ (RAMMELSBERG, J. 1872, 259). — $\text{Ni}\bar{\text{A}}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$, monokline Krystalle (RAMMELSBERG, SCHABUS). Spec. Gew. = 1,7443 bei $15,7^\circ$ (STALLO); — $2\text{UO}_2\bar{\text{A}}_2 \cdot \text{Ni}\bar{\text{A}}_2 + 7\text{H}_2\text{O}$ (WILHELM, J. pr. [2] 9, 161). — $\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3 + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ (CLAUS, J. 1860, 213).

$\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 + \text{H}_2\text{O}$, (destillirter oder krystallisirter Grünspan). Darstellung: Durch Lösen von basischem Grünspan oder von CuO in Essigsäure. Dunkelblaugrüne, nadelartige Krystalle (SCHABUS). Spec. Gew. = 1,914 (GEHLEN). Löslich in 13,4 Thln. kaltem Wasser (GEHLEN); in 5 Thln. kochendem Wasser und in 14 Thln. kochendem Weingeist. Die wässrige Lösung verliert beim Kochen Essigsäure. Bei der trocknen Destillation entweichen Essigsäure und Aceton. Aus der wässrigen Lösung wird durch SO_2 Kupfersulfid gefällt (PÉAN, J. 1853, 373; PARKMANN, J. 1861, 312). Krystallisirt bei niedriger Temperatur mit $5\text{H}_2\text{O}$ in kleinen rhombischen Säulen (WÖHLER, A. 17, 137). — $\text{Cu}\bar{\text{A}}_2$ (VILLIERS, Bl. 30, 177). — Verhalten des Kupferacetates: ROUX, A. 60, 316. — Lösung

Malachit, *J.* 1873, 67; **BERTHELOT**, *J.* 1873, 77. — Blauer Grünspan $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2(\text{OH}) + \text{H}_2\text{O}$. Wird im Großen dargestellt durch Schichtung von Kupferplatten mit in Essiggährung übergegangenen Weintrestern. — Blaue Schuppen und Nadeln. Zersetzt sich beim Behandeln mit Wasser in neutrales und basisches Salz (**BERZELIUS**). — Der grüne Grünspan ist nach **BEILITZ** ein Gemenge von basischen Salzen (wesentlich $2\text{Cu}\text{Ä}_2\cdot\text{CuO}$) mit bis zu 50% CuO . Wird dargestellt durch Schichtung von Kupferplatten mit in Essig getränkten Flanelllappen.

$2\text{Cu}\text{Ä}_2\cdot\text{CuO} + 8\text{H}_2\text{O}$. *Darstellung*. Durch Behandeln von blauem Grünspan mit kaltem Wasser und Verdunsten der Lösung; durch Versetzen einer kochenden Lösung des neutralen Salzes mit NH_3 , so lange der Niederschlag sich noch löst. — Bläuliche Schuppen oder Pulver (**BERZELIUS**). — $\text{Cu}\text{Ä}_2\cdot 2\text{CuO} + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ (?). *Bildung*. Bleibt beim Behandeln von blauem Grünspan mit kaltem Wasser ungelöst zurück; beim Versetzen der kochenden Lösung des neutralen Salzes mit NH_3 (**BERZELIUS**); scheidet sich auch beim Kochen des neutralen Salzes mit Wasser oder Alkohol aus (**ROUX**, *A.* 60, 316). — Hellblaue Schuppen; hellgrünes, schweres Pulver; körniger, weniggrüner Niederschlag. (Das so sehr verschiedene Aussehen eines und desselben Salzes wohl auf einen wechselnden Wassergehalt zurückzuführen.) — $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. Kleine, rhombische Oktaeder (**SCHIFF**, *A.* 123, 43). — $\text{Cu}\text{Ä}_2 + 4\text{K}\text{Ä} + 12\text{H}_2\text{O}$. Blaue, quadratische Krystalle (**RAMMELSBURG**, *J.* 1855, 503). — $\text{Ca}\text{Ä}_2\cdot\text{Cu}\text{Ä}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$. Große, dunkelblaue, prismatische Säulen (**ETTLING**, *A.* 1, 296; **SCHABUS**, *J.* 1850, 393). — $2\text{HgCl}_2\cdot\text{Cu}\text{Ä}_2\cdot\text{CuO}$. Tiefblaue Halbkugeln (**WÖHLER**, *A.* 53, 142). — $2\text{UO}_2\cdot\text{Ä}_2\cdot\text{Cu}\text{Ä}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$. Grüne Krystalle (**RAMMELSBURG**, *J.* 1872, 259).

Schweinfurter Grün $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\cdot\text{Cu}(\text{AsO}_2)_2\cdot\text{Cu}(\text{AsO}_2)_2$. — *Darstellung*. Man rührt 10 Thle. Grünspan mit Wasser von 50–55° zum dünnen Brei an, trägt denselben rasch in eine kochende Lösung von 8 Thln. arseniger Säure in 100 Thln. Wasser ein und setzt noch etwas Essigsäure hinzu (**BLANK**, *A.* 12, 92). — Grünes Krystallpulver, unlöslich in Wasser. Feste Alkalien scheiden Kupferoxydhydrat ab, welches aber beim Kochen in Oxyd und dann in rothes Oxydul übergeht, indem gleichzeitig die arsenige Säure zu Arsensäure oxydirt wird.

$\text{AgC}_2\text{H}_3\text{O}_2$. Glänzende Nadeln (aus kochendem Wasser). Spec. Gew. = 3,1281 (**LIEBIG**, **ROSE**, *A.* 38, 138). Löslich in 97,84 Thln. Wasser von 14° (**FITTIG**, **KACHEL**, *A.* 292). Hinterläßt beim Glühen reines Silber. — Bromdampf zerlegt trocknes Silberacetat in AgBr und Methylbromid (?) (**BORODIN**, *A.* 119, 123). — Jod wirkt beim Erwärmen heftig und bildet AgJ , CO_2 , Methylacetat, Acetylen, Wasserstoff und Essigsäure. 1. $2\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Ag} + \text{J} = \text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_3 + 2\text{AgJ} + \text{CO}_2$. 2. $4\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Ag} + 4\text{J} = \text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2 + 2\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2 + 2\text{CO}_2 + 4\text{AgJ}$. In wässriger Lösung entstehen AgJ , AgJO_2 und Essigsäure $6\text{AgC}_2\text{H}_3\text{O}_2 + 6\text{J} + 3\text{H}_2\text{O} = 3\text{AgJ} + \text{AgJO}_2 + 6\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ (**BIRNBAUM**, *A.* 152, 111). Lösungswärme des Silberacetates: **BERZELIUS**, *J.* 1873, 77 und 94. Dissociation der Lösungen: **DIBBITS**, *J.* 1872, 28. — $\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$. Quadratische Prismen (**WERTHEIM**, *Brzl. Jahresb.* 24, 214).

Methylester $\text{CH}_3\cdot\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$. *Darstellung*. Man destillirt 3 Thle. Holzgeist mit 14,5 Thln. concentrirtem Bleizucker und 5 Thle. concentrirter Schwefelsäure (**KOPP**, *A.* 55, 181). — Angenehm ätherisch riechende Flüssigkeit. Siedep.: 56,3°; spec. Gew. = 0,9562 bei 0° (**KOPP**, *A.* 217). — Chlor wird von Methylacetat in der Kälte absorhirt unter Bildung von CO_2 , CH_2Cl , einer bei 115–116° (i. D.) siedenden Flüssigkeit, spec. Gew. = 1,1953 bei 0°, welche durch Wasser in HCl und Essigsäure zersetzt wird. Mit alkoholischem Kalium erhält man daraus Methylendiacetat $\text{CH}_3(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ (**HENRY**, *B.* 6, 739). Bei der Einwirkung von Chlor auf Methylacetat entsteht $\text{CH}_3\cdot\text{CO}_2\cdot\text{CHCl}_2$; flüssig; Siedep.: 14°; spec. Gew. = 1,25; zerfällt mit Wasser in HCl , Essigsäure und Ameisensäure (**AGUTTI**, *A.* 32, 47). Durch anhaltendes Chloriren im Sonnenlicht erhält man Permethylester $\text{C}_2\text{Cl}_6\text{O}_2$, identisch mit Perchloräthylformiat. — Brom wirkt in der Kälte nicht auf Methylacetat; beim Erhitzen auf 170° werden Brommethyl und Bromäthyl gebildet (**GRIMAUX**, *B.* 7, 736, 738). — Natrium zersetzt das Methylacetat in Acetylen und acetylessigsaures Methyl: $2\text{CH}_3\cdot\text{CO}_2\cdot\text{CH}_3 = \text{CH}_3\cdot\text{OH} + \text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\cdot\text{CH}_3$ (**BAUDE**, *Z.* 1896, 454).

Aethylester (Essigäther) $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$. *Darstellung*. Man mengt 130,5 Thle. concentrirte Schwefelsäure mit 65,5 Thln. Weingeist (90%), giebt allmählich 100 Thle. concentrirtes Natriumacetat hinzu und destillirt aus dem Wasserbade. — Man erwärmt concentrirte Schwefelsäure auf 130° und läßt allmählich ein Gemisch von 60 Thln. Eisessig und 46 Thln. Alkohol von 93° zufließen (**MARKOWNIKOW**, *B.* 6, 1177; **PARST**, *B.* 33, 350, empfiehlt gleiche Mengen Essigsäure von 93% und Alkohol von 96% anzuwenden). Der überdestillirte Aether wird mit Salzlösung geschüttelt und mit Chlorkalcium entwässert. Völlig rein wird der Aether durch Destillation über Natrium erhalten (**GETTHER**, *J.* 1863, 323). — Angenehm riechende Flüssigkeit. Siedep.: 72,78° (**GETTHER**); spec. Gew. = 0,9051 bei 0° (**FRANKENHEIM**, *B.* 1, 15) bei 15° (Wasser von 4°). — **1**, **MENDELEJEW**, *J.* 1860, 7. Löslich in 17 Thln. Wasser bei 17,5°; 28 Thle. Essigäther lösen 1 Thl. Wasser. Durch eine glühende Röhre zerfällt der Essigäther in Aethylen und Essigsäure (**OPPENHEIM**, **PRECHT**, *B.* 9,

325). — Wird von Kalk (CaO) bei 200° völlig absorbiert, wahrscheinlich nach der Gle $2\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2 + 2\text{CaO} = \text{Ca}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2)_2 + \text{Ca}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2$. Beim Erhitzen mit BaO auf 250° entstehen Buttersäure und andere Produkte (LIUBAWIN, *Ж.* 12, 134). — Essigäther einigt sich direkt mit $\frac{1}{2}$, 1 und 2 Mol. Titanchlorid zu krystallisirten Verbindungen (MARÇAY, *J.* 1873, 515). Essigäther verbindet sich mit Brom zu $2(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5\text{Br})$ (Siedep.: $40-45^\circ$ im Vacuum) und $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ (flüssig, zerfällt bei 140° in $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$, HBr und $\text{CH}_3\text{Br}\cdot\text{CO}_2\text{H}$. SCHÜTZENBERGER, *B.* 6, 71; CRAFTS, *A.* 15). Erhitzt man Essigäther mit 4 Atomen Brom auf 160° , so erhält man $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$, unbromtes Bromäthyl, eine sehr kleine Menge $\text{CHBr}_2\cdot\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ und Dibromessigsäure (CARIUS, *B.* 3, 336; STEINER, *B.* 7, 506; URECH, *B.* 13, 1690). Chlor und Essigäther (SCHILLERUP, *A.* 111, 129).

Natrium spaltet den Essigäther in Alkohol und Acetylessigsäureester. Ebenso Natriumalkoholat bei 130° (GEUTHER, *Z.* 1868, 652).

Essigsäures Trichloräthyl $\text{CHCl}_2\cdot\text{CHCl}\cdot\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2$. Siehe Chloracetylaldehyd. Perchloroessigsäureäthyläther $\text{C}_2\text{Cl}_5\cdot\text{C}_2\text{Cl}_5\text{O}_2$. Siehe Trichloroessigsäure.

Bromderivate des Essigäthers. Siehe Aldehyd.

Der Essigäther wird in der Medicin benutzt.

Propylester $\text{C}_3\text{H}_7\cdot\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2$. 1. Normalpropylester. Siedep.: 102° ; spec. Gew. = 0,910 bei 0° (PIERRE, PUCHOT, *A.* 153, 262; ROSSI, *A.* 159, 81), = 0,8992 (LINNEMANN, *A.* 161, 30).

2. Isopropylester. Siedep.: $90-93^\circ$ (FRIEDEL, *A.* 124, 327).

Butylester $\text{C}_4\text{H}_9\cdot\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2$. 1. Normalbutylester. Siedep.: $124,4^\circ$ (LINNEMANN, *A.* 161, 193); spec. Gew. = 0,9000 (LIEBEN, ROSSI, *A.* 158, 170), = 0,8768 bei 23° (LINNEMANN).

2. Isobutylester. Siedep.: $116,5^\circ$; spec. Gew. = 0,9052 bei 0° (PIERRE, *P.* *A.* 163, 282).

3. Mit secundärem Butyl. Siedep.: $111-113^\circ$ (LUYNES, *J.* 1864, 501); spec. Gew. = 0,892 bei 0° (LIEBEN, *A.* 150, 112).

4. Mit tertiärem Butyl. Siedep.: $93-96^\circ$ (BUTLEROW, *A.* 144, 7).

Amylester $\text{C}_5\text{H}_{11}\cdot\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2$. 1. Mit Normalamyl. Siedep.: $148,4^\circ$ bei 737 mm. spec. Gew. = 0,8963 bei 0° , = 0,8792 bei 20° (LIEBEN, ROSSI, *A.* 159, 74).

2. Mit Isoamyl (*Fuselöl*). Siedep.: $137,6^\circ$ bei 745 mm (Kopp), $138,6^\circ$ bei 745 mm (inaktiv, BALBIANO), 140° (SCHORLEMMER, *J.* 1866, 527); spec. Gew. = 0,8837 bei 0° , = 0,8762 bei 15° (Wasser von $4^\circ = 1$; MENDELEJEV, *J.* 1860, 7). Giebt beim Erhitzen mit absolutem Alkohol auf 240° Essigsäureäthylester (FRIEDEL, CRAFTS, *A.* 133, 134).

3. Methylpropylcarbinolester. Siedep.: $133-135^\circ$; spec. Gew. = 0,9222 (WÜRTZ, *A.* 148, 132); Siedep.: $130-135^\circ$ (FRIEDEL, *Z.* 1869, 476), $134-137^\circ$ (SCHORLEMMER, *A.* 161, 269).

4. Methylisopropylcarbinolester. Siedep.: 125° (WÜRTZ, *A.* 129, 367).

5. Diäthylcarbinolester. Siedep.: 132° bei 741,3 mm; spec. Gew. = 0,909 (WAGNER, SAYTZEV, *A.* 175, 366).

6. Dimethyläthylcarbinolester. Siedep.: $124-124,5^\circ$ bei 749 mm; spec. Gew. = 0,8909 bei 0° , = 0,8738 bei 19° (FLAVITZKY, *A.* 179, 348).

Hexylester $\text{C}_6\text{H}_{13}\cdot\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2$. 1. Mit Normalhexyl (aus Heracleumöl). Siedep.: bis 170° (i. D.); spec. Gew. = 0,889 bei $17,5^\circ$ (ZINCKE, FRANCHIMONT, *A.* 163, 1).

2. Aus gechlortem Diisopropyl. Siedep.: $155-160^\circ$ (SILVA, *B.* 6, 147).

3. Methylbutylcarbinolester (aus Mannit). Siedep.: $155-157^\circ$ (cor.); spec. Gew. = 0,8778 bei 0° (ERLENMEYER, WANKLYN, *A.* 135, 150; LIEBEN, *A.* 178, 20).

4. Aethylpropylcarbinolester. Siedep.: $149-151^\circ$ (OECHSNER, *B.* 9, 19).

5. Ester des Pinakolinalkohols. Siedep.: $140-143^\circ$ (FRIEDEL, SILVA, *J.* 187).

6. Aus gechlortem (Petroleum-)Hexan (Siedep.: 68°). Siedep.: 145° (PELOUZE, *J.* 1863, 527).

Heptylester $\text{C}_7\text{H}_{15}\cdot\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2$. 1. Aus gechlortem Petroleumheptan (Siedep.: $179-180^\circ$ (SCHORLEMMER, *A.* 127, 315).

2. Aus Oenanthylalkohol. Siedep.: $191,5^\circ$ bei 758,5 mm. Spec. Gew. = 0,8768 bei 16° (CROSS, *A.* 189, 4).

Methylpentylcarbinolester. Siedep.: 169—171° (SCHORLEMMER, A. 188, 254).

Methylisoamylcarbinolester. Siedep.: 166—168°; spec. Gew. = 0,8595 bei 23°, aus Wasser von 17,5° (ROHN, A. 190, 312).

Octylester $C_{17}H_{35}O_2$. 1. Mit Normaloctyl, aus Heracleumöl. Siedep.: 206 bis 210°; spec. Gew. = 0,8717 bei 16°. Bildet den Hauptbestandtheil des Oeles der Früchte von *Heracleum spondylium* (ZINCKE, A. 152, 2).

2. Mit secundärem Octyl (Methylhexylcarbinol, aus Ricinusöl). Siedep.: 193° (BOUILLON, J. 1855, 526).

3. Aus Caprylenhydrat. Siedep.: 163—180°; spec. Gew. = 0,822 bei 0° (CLERMONT, B. 1868, 492).

4. Aus Petroleumoctan. Siedep.: 190—195° (PELOUZE, CAHOURS, J. 1863, 529).

Nonylester $C_{19}H_{39}O_2$. 1. Aus Petroleumnonan. Siedep.: 208—212° (PELOUZE, CAHOURS, J. 1863, 529).

2. Essigsäures Nonyl (aus Isovaleriansäureisoamylester und Natrium). Siedet bei 208—213° (LORENÇO, AGUIAR).

Decylester $C_{21}H_{43}O_2$ (Isocaprinalkohol, aus Isovaleraldehyd und Na. BOROWSKY, J. 1864, 338). — Siedep.: 219,5°; spec. Gew. = 0,883 bei 0°. — Das Acetat des Isocaprinalkohols, aus Isovaleriansäureisoamylester und Natrium, siedet bei 228—235° (LORENÇO, AGUIAR).

Cetylester $C_{26}H_{53}O_2$ (aus Wallrath). Nadeln. Schmelzp.: 18,5° (BECKER, A. 102, 284); Siedep.: 220—225° bei 202,5 mm; spec. Gew. = 0,858 bei 20° (DOLLFUS, A. 131, 284).

Isocerylester $C_{27}H_{55}O_2$. Undeutlich krystallinisch. Schmelzp.: 57° (KESSEL, B. 2114).

Propionsäure $C_3H_7O_2 = C_3H_7CO_2H$.

Vorkommen. In den Früchten von *Ginkgo biloba* (BÉCHAMP, A. 130, 364); im Weizen; im Holzessig (ANDERSON, J. 1866, 310; BARRÉ, J. 1869, 515). — **Bildung.** Bei der Oxydation des Metacetons mit Chromsäure (GOTTLIEB, A. 52, 121) — daher Metacetonsäure genannt; beim Gähren des Glycerins mit Hefe (REDTENBACHER, B. 57, 174) und bei der Oxydation des Glycerins durch Ozon in Gegenwart von Alkali (FITZ, A. 125, 211); beim Schmelzen von Angelikasäure mit Aetzkali (CHIOZZA, A. 86, 284); aus Akrylsäure und Natriumamalgam (LINNEMANN, A. 125, 317); bei der Reduktion von Milchsäure durch Jodwasserstoff (LAUTEMANN, A. 113, 217); bei der Oxydation von Valeriansäure mit $KMnO_4$ (NEUBAUER, A. 106, 67); Bernsteinsäure $C_4H_5O_4$ zerfällt, in Gegenwart von Uranoxyd, an der Sonne in CO_2 und Propionsäure (SEEKAMP, A. 133, 284); aus Natriumäthyl und Kohlensäure (WANKLYN, A. 107, 125); beim Erhitzen von Äthyl, Zink und trockener Pottasche auf 170° (KOLBE, A. 113, 288); aus Kohlenstoff und Natriumalkoholat entsteht bei 100° sehr wenig Propionsäure (HAGEMANN, B. 107, 284); Meist man die Einwirkung bei 160—190° vor sich gehen, so entstehen namhafte Mengen Propionsäure, neben Ameisensäure und Essigsäure (FRÖLICH, A. 202, 280); beim Erhitzen von Natriumoxalat mit trockenem Natriumalkoholat (VAN'T HOFF, B. 6, 1107); oder durch gewisse Spaltpilze bewirkten Gährung von milchsaurem (oder äpfel-saurem) Kalk (FITZ, B. 11, 1896; B. 12, 479; vergl. STRECKER, A. 92, 80).

Darstellung. 1. Durch Oxydation von Propylalkohol mit Chromsäure. Man mengt 400 g Propylalkohol mit 11 Liter Wasser und 50 g Schwefelsäure und fügt, unter fortwährendem Kühlen, ein Gemisch von 122 g Propylalkohol, 500 g H_2O und 500 g H_2SO_4 in kleinen Antheilen hinzu. Die gebildete Propionsäure wird abdestillirt, an Natron gebunden und das trockne Natriumpropionat mit Schwefelsäure zerlegt, die mit $\frac{1}{10}$ ihres Gewichts Wasser verdünnt ist (PIERRE, B. 107, A. ch. [4], 28, 75).

2. Cyanäthyl wird mit Schwefelsäure, welche zuvor mit $\frac{2}{3}$ ihres Gewichts Wasser vermischt ist, in kleinen Antheilen versetzt und nach zwölfstündigem Stehen 6 Stunden lang im Wasserbad erhitzt. Man destillirt, neutralisirt das Destillat mit Natron und zerlegt das trockne Natriumpropionat durch gasförmige Salzsäure (LINNEMANN, A. 118, 251). BECKURTS, OTTO (R. 2, 2) wenden auf 1 Thl. Cyanäthyl 3 Thle. eines Gemenges von 3 Vol. H_2SO_4 und 2 Vol. Wasser. Die Säure wird abgehoben und direkt destillirt.

3. 60 g Jod werden in 140 ccm Wasser vertheilt, durch Schwefelwasserstoff in HJ übergeführt, mit 60 g syrupdicker Milchsäure vermischt und 100 g Flüssigkeit abdestillirt. Den Rückstand kocht man 4 Stunden lang am Rückflusskühler, giebt das 100 g betragende Destillat ab, leitet Schwefelwasserstoff ein, destillirt wieder 100 g Flüssigkeit ab u. s. w. und wiederholt die ganze Operation 6—7 mal und destillirt dann die Propionsäure ab (FRKUND, B. 12, 5, 446). — Man kocht anhaltend ein Gemenge von wässriger Milchsäure mit Jod und Phosphor(?).

Stechend riechende Flüssigkeit, mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar. Sied. $140,7^\circ$ (cor.); spec. Gew. = 0,9961 bei 19° (LINNEMANN, A. 160, 217). Wird bei — nicht fest. Die Salze sind sämtlich in Wasser löslich, das Silbersalz am wenigsten. Salze: WRIGHTSON, A. 90, 45; STRECKER, A. 92, 80; SESTINI, Z. 1871, 34; F. B. 13, 1312.

$\text{NH}_4\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2$ und $\text{NH}_4\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2 \cdot \text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2$ (SESTINI). — $\text{Na}\bar{\text{A}}$. Löslich in 30—34 Thln. absoluten Alkohol und in 42 Thln. bei 20° . Hält $1\text{H}_2\text{O}$ (STR.). — $\text{K}\bar{\text{A}}$ (STR.). $\text{Ca}\bar{\text{A}}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Blättchen, löslich in 1,87 Thln. Wasser bei 17° (LINNEMANN, A. 160, 2). — $\text{Ca}\bar{\text{A}}_2 + \text{Sr}\bar{\text{A}}_2$. Tetragonale Pyramiden (FITZ). — $\text{Ba}\bar{\text{A}}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Schuppen, löslich 1,67 Thln. Wasser von 17° (L.). Rhombische Krystalle (ZEPHAROVICH, J. 1878, 692). $\text{Mg}\bar{\text{A}}_2 + \text{Ba}\bar{\text{A}}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Reguläre Krystalle (FITZ). — $\text{Ca}\bar{\text{A}}_2 + \text{Ba}\bar{\text{A}}_2$. Reguläre Oktaeder (— $\text{Pb}\bar{\text{A}}_2$). Amorph, in Wasser leicht löslich. — Verdunstet man wässrige Propionsäure mit schüssigem Bleioxyd im Wasserbade, so kann durch kaltes Wasser, aus dem Rückstande, basisches Salz $3\text{Pb}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2)_2 \cdot 4\text{PbO}$ ausgezogen werden. Beim Kochen der Lösung fällt selbe krystallinisch nieder, löst sich aber wieder beim Erkalten. Es löst sich bei 14° in 8–10 Thln. Wasser (Trennung der Propionsäure von Essigsäure, Ameisensäure, Butter- und Azidensäure (LINNEMANN). — $\text{Mg}\bar{\text{A}}_2 + \text{Pb}\bar{\text{A}}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Reguläre Krystalle (F.). — $\text{Ca}\bar{\text{A}}_2 + \text{Pb}\bar{\text{A}}_2$. Tetragonale Krystalle (F.). — $\text{Cu}\bar{\text{A}}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (STR.). Monokline Krystalle (ZEPHAROVICH; SCHAEFER, J. 1854, 441). — $\text{Ag}\bar{\text{A}}$. Blätter oder Nadeln, löslich in 119 Thln. Wasser bei 18° (L.).

Methylester $\text{CH}_3\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2$. Siedep.: $79,5^\circ$; spec. Gew. = 0,9578 bei 4° (KAHLER, B. 12, 344).

Aethylester $\text{C}_2\text{H}_5\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2$. *Darstellung.* Man destillirt ein Gemenge von 18 Thln. Propionsäure, 4 Thln. Schwefelsäure und 24 Thln. Alkohol (von 95 %) (SESTINI). — Siedep.: 90° (cor.); spec. Gew. = 0,9139 bei 0° (PIERRE, PUCHOT, A. 163, 291), = 0,8964 bei 0° (LINNEMANN). Natrium erzeugt Propionylpropionsäureester $(\text{C}_3\text{H}_5\text{O})_2\text{C}_3\text{H}_5$.

Propylester $\text{C}_3\text{H}_7\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2$. Siedep.: $122,4^\circ$ (cor.); spec. Gew. = 0,8885 bei 13° (LINNEMANN, A. 161, 31); Siedep.: $124,8^\circ$ (cor.); spec. Gew. = 0,9022 bei 0° (PIERRE, PUCHOT, A. 163, 271).

Normalbutylester $\text{C}_4\text{H}_9\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2$. Siedep.: 146° (cor.); spec. Gew. = 0,8828 bei 0° (LINNEMANN, A. 161, 194).

Isobutylester $\text{C}_4\text{H}_9\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2$. Siedep.: $135,7^\circ$; spec. Gew. = 0,8926 bei 0° (PIERRE, PUCHOT, A. 163, 283).

4. Buttersäuren $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$.

1. **Normale** $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$. *Vorkommen.* An Glycerin gebunden in der Butter (CHEVREUL). Die Butter enthält 2% buttersaures Glycerin; beim Ranzigwerden der Butter wird die Buttersäure zum Theil frei. Im rohen Holzessig. Im Schweiß (SCHOTTIN, J. 1852, 704). In der Fleischflüssigkeit (SCHERER, A. 69, 196). Im Darminhalt, in den festen Excrementen. In der Flüssigkeit, welche die Laufkäfer sich geben (PELOUZE, J. 1856, 716). Als buttersaures Hexyl im Oele der Früchte *Heracleum giganteum*. Die Früchte von *Pastinaca sativa* enthalten buttersaures Öl. — *Bildung.* Buttersäure tritt häufig bei Fäulniss und Gärungen in neutralen Flüssigkeiten auf, und ist daher im (Limburger) Käse enthalten (ILJENKO, LASKOWSKY, A. 85; ILJENKO, A. 63, 268). Feuchtes Fibrin liefert bei der Fäulniss essig- und buttersaures Ammoniak (WÜRTZ, A. 52, 291). — Milchsaurer Kalk geht bei Gegenwart von Käse oder Fleisch in buttersauren Kalk über, wobei CO_2 und H entweichen: $2\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2 + \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2 + 2\text{CO}_2 + 4\text{H}$. Daneben entstehen Essigsäure und Capronsäure (GRILLOX). Bei der Gärung des mit Calciumcarbonat versetzten Glycerins durch einen Schizomyces entsteht Buttersäure, neben Normalbutylalkohol und wenig Weingeist (FITZ, B. 9, 13). Die Albuminate geben bei der Oxydation mit Chromsäure (GUCKELBERGER, A. 64, 13) und die Fette bei jener durch Salpetersäure, Buttersäure (REDTENBACHER, A. 59, 13). Buttersäure wird bei der Oxydation von Coniin gebildet (BLYTH, A. 70, 89). Löst man Natrium in Essigäther und behandelt das Produkt mit Jodäthyl, so entsteht Buttersäureester (FRANKLAND, DUPPA, A. 138, 218), indem zunächst Aethylacetyl-essigäther bildet wird, welcher mit freiem Essigäther und dem gleichzeitig vorhandenen Natriumalkoholat sich in Buttersäureester und Natriumbutytrat umsetzt.
$$\begin{array}{c} (\text{CH}_3\text{CO}) \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{C} + \text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 + \text{C}_2\text{H}_5\text{ONa} = 2\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 + \text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$$
 (GEUTHER, J. 1514). — Beim Ueberleiten von CO über ein Gemenge von Natriumäthylat und Natriumacetat bei 205° . $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa} + \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{Na} + \text{CO} = \text{NaC}_4\text{H}_7\text{O}_2 + \text{NaCHO}_2$ (GEUTHER, FRÖLICH, A. 202, 306). — Beim Erhitzen von Essigäther mit CaO auf $250\text{--}280^\circ$ entstehen neben anderen Produkten Buttersäure (LUBAWIN, Z. 12, 134).

Herstellung. Durch Gährung von milchsaurem Kalk. 5 Kilo Reis (oder Stärke) mit 60 Liter Wasser einige Stunden gekocht. Nach dem Erkalten giebt man 60 g Malz oder Milch zerrührt, 1 Kilo fein zerschnittenes Fleisch und 2 Kilo Kreide hinzu. Das bleibt einige Wochen bei 25—30° unter zeitweiligem Umrühren stehen (GRILLONE, A. 11). Hat die Gasentwicklung aufgehört, so filtrirt man und kocht das Filtrat. Hierbei wird Butyrat nieder, während Acetat und Capronat in Lösung bleiben. Das Kalksalz wird heiß abfiltrirt und mit conc. HCl zerlegt. Oder man fällt die Lösung des Kalksalzes ein, dampft das Filtrat ein, zerlegt das Natronsalz mit Schwefelsäure und fraktionirt die Säure. Zur Reinigung löst man die Buttersäure in Wasser, filtrirt von der öligen Phase ab, neutralisirt mit Kalk und dampft die Lösung des Kalksalzes ein. Das sich dabei abscheidende Kalksalz wird abgeschöpft und mit Salzsäure zerlegt (LIEBEN, ROSSI, A. 158, 146). 100 g Kartoffelstärke werden mit 2 Liter Wasser von 40° übergossen, dazu 0,1 g phosphorhaltige Magnesia, 0,02 g schwefelsaure Magnesia, 1 g Salmiak und 50 g kohlensaurer Kalk und eine kleine Menge *Bacillus subtilis* gefügt. Nach zehntägigem Stehen bei 40° werden 1 g Weingeist, 34,7 g Essigsäure, 5,1 g Essigsäure und 0,33 g Bernsteinsäure erhalten. Den *Bacillus subtilis* gewinnt man durch Bewegen einer Hand voll Heu in $\frac{1}{4}$ Liter Wasser und 5 Minuten langes Kochen der resultierenden Flüssigkeit (FITZ, B. 11, 52).

Essigsäure ähnlich riechende Flüssigkeit. Im verdünnten Zustande haben ihre Salze einen unangenehmen Geruch. Siedep.: 162,3° (cor. LINNEMANN, A. 160, 228); siedep. bei 748,7 mm (LIEBEN, ROSSI) Spec. Gew. = 0,9886 bei 0°; = 0,9580 bei 14° (L.). 161,5—162,5° bei 753,2 mm; spec. Gew. = 0,9587 bei 20° (gegen Wasser von 4°) (L., A. 203, 19). Erstarrt bei — 19° blättrig. Mit Wasser in allen Verhältnissen löslich, wird aus der wässrigen Lösung durch Chlorcalcium abgeschieden. Beim angedehnten Kochen von Buttersäure mit starker Salpetersäure wird Bernsteinsäure gebildet. Ein concentrirtes Chromsäuregemisch wird Buttersäure zu CO₂ und Essigsäure oxydirt (WEIG; HECHT, B. 11, 1053). Beim Kochen von Buttersäure mit Braunstein und starker Schwefelsäure treten buttersaures Propyl und wenig buttersaures Aethyl auf (L., A. 148, 164). Verhalten gegen NaHSO₃: LOIR, B. 32, 166. — Beim Glühen zerfällt Buttersäure: Wasserstoff, CO, C₃H₆ mit Ketone (darunter Butyron) (M. 1, 703).

Herstellung von Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure und Buttersäure. Man kocht die Säuren an Baryt und behandelt die trocknen Barytsalze mit absolutem Alkohol. 1000 Thle. absoluter Alkohol lösen bei 30° 0,055 Thl. Baryumformiat, 0,284 Thl. Propionat und 11,717 Thle. Butyrat (LUCK, Fr. 10, 185).

Salze: CHEVREUL; PELOUZE, GÉLIS, A. 47, 248. Na.C₄H₇O₂ (CH.). — K.Ä (CH.). — 3H₂O. Sehr leicht lösliche Blättchen (P., G.). — CaÄ₂ + H₂O. Krystallisirt bei Verdunstung in rhombischen Blättchen, aus kochenden Lösungen in rhombischen Prismen. 100 Thle. Wasser lösen bei 22° 18,1 Thle. wasserfreies Salz (GRÜNZWEIG, A. 162, 203); 1 Thl. Salz löst sich bei 14° in 3,5 Thln. Wasser (LINNEMANN, ZOTTA, A. 161, 177). Das Salz löst sich in kaltem Wasser weniger als in kaltem; beim Kochen der kaltgesättigten wässrigen Lösung fällt es fast völlig ausgefällt. Beim Erkalten löst sich der Niederschlag wieder auf. Die Ausfällung beginnt bereits bei 30°. — Sr.Ä₂. Monokline Prismen. 100 Thle. Wasser lösen bei 16° 1,5 Thle. wasserhaltiges Salz (GRÜNZWEIG). — BaÄ₂ + 4H₂O. Krystallisirt wie das Calciumsalz. Löslich in 2,45 Thln. Wasser bei 14° (L., Z.). — BaÄ₂.CaÄ₂. Reguläre Oktaeder (L., A. 13, 1314). — ZnÄ₂ + 2H₂O. Monokline Prismen. 100 Thle. Wasser lösen bei 16° 1,5 Thle. wasserhaltiges Salz (GRÜNZWEIG). Die wässrige Lösung scheidet beim Erwärmen ein Oel ab. — Pb.Ä₂ (bei 130°) (P., G.). Sehr langsam erstarrendes Oel (MARKOWNIKOW, B. 11, 161; BULK, A. 139, 66). — CuÄ₂ + 2H₂O. Monokline Krystalle (CH.; P., G.). Krystallisirt 1H₂O triklin (ALTH, A. 91, 176). — CuÄ₂.2Cu(AsO₂)₂ (WÖHLER, A. 94, 44). — Versalz AgC₄H₇O₂ krystallisirt beim Erkalten der wässrigen Lösung in Nadeln, beim Verdunsten in monoklinen Prismen. 100 Thle. Wasser lösen bei 16° 0,413 Thle. Salz; 1 Thl. Salz löst sich in 200 Thln. Wasser bei 14° (L., Z.).

Acetylolester CH₃.C₄H₇O₂. Siedep.: 102,5—103,5° (KRÄMER, GRODZKI, B. 11, 1358); spec. Gew. = 0,9091 (KOPP, A. 95, 315). Siedep.: 101°; spec. Gew. = 0,9475 bei 4° (L., B. 12, 344).

Propylolester C₃H₇.C₄H₇O₂. Siedep.: 121,1° (cor.); spec. Gew. = 0,8978 bei 18° (L., ZOTTA, A. 161, 178).

Butylolester C₄H₉.C₄H₇O₂. Siedep.: 143,4° (cor.); spec. Gew. = 0,8789 bei 15° (LINNEMANN, A. 116, 33).

Amyllolester C₅H₁₁.C₄H₇O₂. Siedep.: 128°; spec. Gew. = 0,8787 bei 0°, = 0,8652 bei 15° (L., A. 153, 135).

Caprylolester C₈H₁₇.C₄H₇O₂. Siedep.: 164,8° (cor.); spec. Gew. = 0,8760 bei 12°

(LINNEMANN, A. 161, 195). Siedep.: $165,5^{\circ}$ bei 735,7 mm; spec. Gew. = 0,88 = 0,8717 bei 20° (LIEBEN, ROSSI, A. 158, 170).

Isobutylester $C_4H_9 \cdot C_4H_7O_2$. Siedep.: $150-153^{\circ}$ bei 722 mm; spec. Gew. bei 0° , = 0,8664 bei 16° (GRÜNZWEIG, A. 162, 207).

Isoamylester $C_5H_{11} \cdot C_4H_7O_2$. Siedep.: 176° ; spec. Gew. = 0,852 bei 15° (D 92, 278).

Hexylester (aus Heracleumöl) $C_6H_{13} \cdot C_4H_7O_2$. Siedep.: $201-206^{\circ}$ (FRANZINKE, A. 163, 198).

Octylester $C_8H_{17} \cdot C_4H_7O_2$. *Vorkommen*. Im Oele der Früchte von Pastinac — Siedep.: $244-245^{\circ}$; spec. Gew. = 0,8752 bei 0° , = 0,8692 bei 15° (RE 166, 80).

Cetylester $C_{16}H_{33} \cdot C_4H_7O_2$. Schmelzp.: 20° ; Siedep.: $260-270^{\circ}$ bei $202,5$ mm; spec. Gew. = 0,856 bei 20° (DOLLFUS, A. 131, 285).

2. **Isobuttersäure** $(CH_3)_2CH \cdot CO_2H$ (MARKOWNIKOW, A. 138, 361; GRÜNZWEIG 193). *Vorkommen*. Frei, neben Ameisensäure, Essigsäure, wenig Capron- und Caprinsäure, im Johannisbrod (Früchte von Siliqua dulcis) (GRÜNZWEIG); in der Wundröschen (Arnica montana) (SIGEL, A. 170, 345); im Römisch-Kamillenöl (KORP, A. 195); in der Isobuttersäure Isobutyl (?) (KÖBIG, A. 195, 96); in den menschlichen Excremen (BRIEGER, B. 10, 1029). — *Bildung*. Aus Cyanisopropyl und Kali. — Bei Wirkung von 2 Atomen Natrium auf 1 Mol. Essigäther und Behandeln des Aethers mit Jodmethyl entsteht isobuttersaures Aethyl (FRANKLAND, DUPPA, A. 138, 33). — *Darstellung*. In eine wässrige Lösung von normalbuttersaurem Kalium etwas isobuttersaures Salz (ERLENMEYER, A. 181, 126). — *Darstellung*. In eine wässrige Lösung von 135 g $K_2Cr_2O_7$, 200 g H_2SO_4 und 1 Liter H_2O werden, unter beständigem Kühlung Isobutylalkohol eingetragen. — Man mischt 300 g Isobutylalkohol mit 540 g H_2SO_4 und H_2O und trägt, unter Kühlung, allmählich 400 g feingepulvertes $K_2Cr_2O_7$ ein. Die Aetherschicht (isobuttersaures Isobutyl) wird abgehoben und tropfenweise auf Aetzkali auf 100 Thle. des Aethers) gegossen, das mit $\frac{1}{10}$ seines Gewichts Wasser versetzt trockne Kalisalz übergießt man mit $\frac{1}{10}$ seines Gewichts Wasser und fügt allmählich (Schwefelsäure hinzu (PIERRE, PUCHOT, A. ch. [4] 28, 366). — Der Buttersäure ähnlicher, weniger unangenehm riechende Flüssigkeit. Siedep.: $155,5^{\circ}$; spec. Gew. = 0,9 (PIERRE, PUCHOT); = 0,9503 bei 20° (LINNEMANN, A. 162, 9); = 0,9208 bei 50° ; bei 100° (M.). Siedep.: $153,5-153,8^{\circ}$ bei 750,3 mm (BRÜHL, A. 200, 180). Löst 5 Thln. Wasser bei 20° (Unterschied von der Normalbuttersäure, welche sich wenig Wasser mischt (L.)). — Beim Erhitzen mit Chromsäurelösung auf 140° wird Aceton gebildet (POPOW, Z. 1871, 4) und daneben Essigsäure (GRÜNZWEIG, B. 7, 1363). Mit alkalischer Kaliumpermanganatlösung entsteht α -Oxyisobutylketon $CH_3 \cdot CO \cdot C(CH_3)_2$, Isobutyraldehyd, Isobuttersäure und eine bei $150-152^{\circ}$ pfeffermünzartig riechende Flüssigkeit $C_7H_{12}O$ (BARBAGLIA, GUCCI, B. 13, 1572).

Die Salze sind in Wasser leichter löslich, als jene der normalen Säure. — $Ca(C_4H_7O_2)_2 \cdot 5H_2O$. Monokline Prismen. 100 Thle. Wasser lösen bei 18° wasserhaltiges Salz (GRÜNZWEIG). — $Sr \cdot \bar{A}_2 + 5H_2O$. 100 Thle. Wasser von 17° lösen wasserhaltiges Salz (G.). — $Ba \cdot \bar{A}_2 + \frac{1}{2}H_2O$. Monokline Krystalle (FITZ, B. 13, 1693). Doppelsalz mit Baryumacetat $C_2H_3O_2 \cdot Ba \cdot C_4H_7O_2 + \frac{1}{2}H_2O$ (FITZ). — $Zn \cdot \bar{A}_2 + H_2O$. Wasser lösen bei $19,5^{\circ}$ 17,3 Thle. krystallisierte Salze (G.). In heißem Wasser weniger als in kaltem (R. MEYER, B. 11, 1790). — $Pb \cdot \bar{A}_2$. Rhombische Tafeln, löslich in Wasser bei 16° . Schmilzt unter kochendem Wasser (M.). — $Ag \cdot \bar{A}_2$. Krystallisiert aus Wasser in tafelförmigen Blättchen (charakteristisch). 100 Thle. Wasser lösen 0,928 bei 16° (G.).

Methylester $CH_3 \cdot C_4H_7O_2$. Siedep.: 93° ; spec. Gew. = 0,9056 bei 0° (PIERRE, PUCHOT, A. 163, 288).

Aethylester $C_2H_5 \cdot C_4H_7O_2$. Siedep.: 113° ; spec. Gew. = 0,890 bei 0° (P. 163, 288).

Isobutylester $C_4H_9 \cdot C_4H_7O_2$. Siedep.: $147,5^{\circ}$ (SCHMIDT, B. 7, 1362); spec. Gew. = 0,8752 bei 0° (GRÜNZWEIG). — Verhalten gegen Brom: URECH, B. 13, 1693.

Isoamylester $C_5H_{11} \cdot C_4H_7O_2$. Siedep.: $170,5^{\circ}$; spec. Gew. = 0,8769 bei 0° (PUCHOT, A. 163, 288).

5. Säuren $C_5H_{10}O_2$.

1. **Normale Valeriansäure** (Propylessigsäure) $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (ROSSI, A. 159, 48). *Vorkommen*. Im rohen Holzessig (KRÄMER, GRODZKI, B. 13, 1693). — *Bildung*. Aus normalem Cyanbutyl und Aetzkali; durch Erhitzen von

re mit Jodäthyl und Silber auf 150—180° (SCHNEIDER, Z. 1869, 342); bei der von α -Normaloxycaprönsäure mit Chromsäure (ERLENMEYER, B. 9, 1840; vergl. 10, 231); bei der Gährung von milchsaurem Calcium durch Spaltpilze (FITZ, B. 19). — Der Buttersäure ähnlich riechende Flüssigkeit. Siedep.: 184—185° bei spec. Gew. = 0,9577 bei 0°, = 0,9415 bei 20°, = 0,9284 bei 40°, = 0,9034 bei 1 Vol. Säure löst sich bei 16° in 27 Vol. Wasser (L., R.).

$C_8H_{16}O_4 + H_2O$. Blättchen; ist bei 70° am schwersten löslich in Wasser; bei 20° ent- 100 Thle. Lösung 8,08 Thle. wasserfreies Salz. Hält $1\frac{1}{2} H_2O$ (SCHORLEMMER, A. 161, Ba \bar{A}_4 . Blättchen. 100 Thle. einer wässrigen Lösung halten bei 10° 16,91 Thle. Salz. Hält mit $1\frac{1}{2} H_2O$ (SCHORLEMMER). — Zn \bar{A}_4 . Blättchen. 100 Thle. der wässrigen Lösung bei 24—25° 2,54 Thle. Salz. — Mn $\bar{A}_4 + H_2O$. In kaltem Wasser viel leichter löslich, als in heißem. — Cu \bar{A}_4 . Kleine, dunkelgrüne Krystalle; in kaltem Wasser löslicher, als in heißem. **Äthylester** $C_8H_8.C_8H_{16}O_4$. Siedep.: 144,6° bei 736,5 mm; spec. Gew. = 0,894 bei 0°, 85 bei 20° (L., R., A. 165, 117).

isovaleriansäure (Isopropyleessigsäure) $(CH_3)_2CH.CH_2.COH$ (ERLENMEYER, A. 160, 257). *Vorkommen*. In der Wurzel von Valeriana officinalis (GROTE, *Brat. Jhrsb.* TROMMSDORFF, A. 4, 229), von Angelica Archangelica (MEYER, ZENNER, A. 55, 328), *Samanta Oroselinum*; in den Beeren und der Rinde von Viburnum opulus (CHEV-MORO, A. 55, 330); im Thrane von Delphinus globiceps und von Delph. phocoena *essigsäure*) (CHEVREUL). — *Bildung*. Beim Faulen von Albuminaten, daher im alten *LEJSKO*, A. 63, 269); bei der Oxydation von Albuminaten und Leim (GUCKELBERGER, 1) mit Chromsäure. Aus Cyanisobutyl (ERLENMEYER, A. Spl. 5, 337); aus Essig- durch successives Behandeln mit Natrium und Isopropyljodid (FRANKLAND, DUPPA, 84. — *Darstellung*. Die officinelle Valeriansäure wird theils aus der Baldrianwurzel, durch Oxydation des Fuselöls bereitet. Im ersten Falle (Ac. valerianicum e radice) wird dieselbe mit Wasser unter Zusatz von etwas Phosphorsäure (HAGER) destillirt. Es geht eine Säure sammt einem darauf schwimmenden Oel (Baldrianöl) über. Durch Soda wird Valeriansäure ausgezogen, die Lösung des Natronsalzes verdunstet und der Rückstand mit Schwefelsäure destillirt. — 51 Thle. $K_2Cr_2O_7$ werden in einer Retorte mit 45 Thln. übergossen und dazu das kalte Gemisch von 10 Thln. Fuselöl und 39 Thle. H_2SO_4 sehr eingetragen (LAWROW, JAZUKOWITSCH, J. 1864, 337). Man destillirt, neutralisirt das mit Natron und hebt die Oelschicht (Valeraldehyd, valeriansaures Amyl) ab. — Bei in kleinem Maßstabe bringt man eine fünfprocentige Chromsäurelösung (im Liter 78 g und 105 g H_2SO_4) in eine Retorte, gießt den Amylalkohol hinzu und kocht am Rück- (ERLENMEYER). — Man mischt 3,5 Liter Wasser mit 1 Kilo $K_2Cr_2O_7$ und 1 Liter und giebt sehr langsam, unter beständigem Kühlen, ein kaltes Gemisch von 1400 g und 800 g Wasser hinzu. Man läßt 12—24 Stunden stehen, hebt die Oelschicht (wesent- licheriansaures Isoamyl ab und rektificirt dieselbe. Das bei 175—192° Uebergehende wird aufgefangen und durch Aetzkali, das in 2 Thle. Wasser gelöst ist, zersetzt (PIERRE, A. 4. [4] 29, 229). — Nach Baldrian und faulem Käse riechende Flüssigkeit. 176,3° (cor.) bei 760 mm (KOPP, A. 95, 310); 174,1° bei 724 mm (BALBIANO, 348). Spec. Gew. = 0,9467 bei 0° (ERLENMEYER); 0,931 bei 20°. Löst sich in kaltem Wasser bei 20° und wird aus dieser Lösung durch leicht lösliche Salze ($CaCl_2$) nieden. Wird vom Chromsäuregemisch zu CO_2 und Essigsäure oxydirt. $C_8H_{16}O_4 - 3CO_2 + C_8H_8O_4 + 3H_2O$ (ERLENMEYER). — Verhalten gegen $NaHSO_4$: LOIR, 66). — Beim Ueberleiten von CO über ein Gemenge von Natriumisovalerianat und Amylalkoholat bei 160° entstehen die Säuren: $C_7H_{14}O_4$, $C_{11}H_{18}O_4$ (?), $C_{13}H_{20}O_4$ (?), (?), Mesitylensäure $C_9H_{10}O_4$ und die Ketone: $C_7H_{14}O_4$, $C_{13}H_{20}O_4$, $C_{15}H_{22}O_4$, : 200—210°), $C_{17}H_{24}O_4$ (?) (Siedep.: 240—260°), $C_{19}H_{26}O_4$ (?) (Siedep.: oberhalb 260°), A. 202, 321). — Ein übersaures Ammoniaksalz $NH_4.C_8H_8O_4.2C_8H_{16}O_4$ der Medicin benutzt. Die entsprechenden Kalium- und Natriumsalze krystallisiren (BROOKER, B. 27, 104). — $Ca\bar{A}_4 + 3H_2O$, Nadeln, in Wasser leicht löslich (BARONE, 20). — $Sr\bar{A}_4$, Blätter (STALMANN, A. 147, 131). — $Ba\bar{A}_4$, Triklone Blättchen. 100 Thle. wässrigen Lösung halten 48,4 Thle. Salz bei 18°; 100 Thle. der Lösung in absol. Alko- n bei 19,5° 3,2 Thle. Salz (E.). — Zn \bar{A}_4 . Schuppen, löslich in 90—100 Thle. kaltem Officinell. — Zn $\bar{A}_4.2NH_3$ (LUTSCHAK, B. 5, 30). — $Bi_3(C_8H_8O_4)_2(OH)_2 + H_2O$ (?) (L., J. 1847/48, 558). — $Bi_3(C_8H_8O_4)_2(OH)_2$ (SCHACHT, J. 1873, 572). — $Fe(C_8H_8O_4)_2. H_2O_2(OH)$, — $Fe_3(C_8H_8O_4)_2(OH)_2$ (?) (LUDWIG, J. 1861, 433). — $Fe_3(C_8H_8O_4)_2(OH)_2$ (L.); RIECKHER, J. 1847/48, 557). — $Cu\bar{A}_4 + H_2O$. Monokline Krystalle (ALTH, A. 88, 442). — $Ag\bar{A}_4$. Blättchen. 100 Thle. Wasser lösen bei 20,5° 0,185 Thl. (ERLENMEYER).

Äthylester $CH_3.C_8H_8O_4$. Siedep.: 116,2° (KOPP), 117,3° bei 755 mm (PIERRE, A. 163, 290). Spec. Gew. = 0,9005 bei 0°; 0,8869 bei 15°.

Aethylester $C_2H_5.C_5H_9O_2$. Siedep.: $135,5^\circ$ (PIERRE, PUCHOT). Spec. Gew. = bei 0° ; = 0,8717 bei 18° (FRANKLAND, DUPPA, A. 145, 85). — Bei der Einwirkung von Natrium entstehen Divaleryl-Divaleriansäure $C_{10}H_{18}O_4$, isovaleryl-isovaleriansäure Aethyl $C_{12}H_{22}O_3$ und ölige Produkte: $(C_{10}H_{17})_2O$. (Siedep.: $190-195^\circ$). — Aethylisoamylvaleral $C_{12}H_{24}O_2$. (Siedep.: $200-210^\circ$) u. a., wahrscheinlich die Oele, welche aus Isovaleraldehyd und Natrium entstehen (GREINER, Z. 1866, 461).

Propylester $C_3H_7.C_5H_9O_2$. Siedep.: 157° ; spec. Gew. = 0,887 bei 0° (PIERRE, PUCHOT).

Isopropylester $C_3H_7.C_5H_9O_2$. Siedep.: 142° bei 756 mm; spec. Gew. = 0,870 bei 17° (SILVA, A. 153, 136).

Isoamylester $C_5H_{11}.C_5H_9O_2$. Siedep.: $190,3^\circ$ bei 748 mm; spec. Gew. = 0,870 (BALBIANO, J. 1876, 348); = 0,832 bei $50,7^\circ$; = 0,787 bei 100° (PIERRE, PUCHOT). Bei der Einwirkung von Natrium entstehen die Alkohole $C_9H_{19}O$ (Siedep.: $205-210^\circ$), $C_{10}H_{21}O$ (Siedep.: $225-235^\circ$), $C_{11}H_{23}O$ (Siedep.: $245-255^\circ$), $C_{12}H_{25}O$ (Siedep.: $265-275^\circ$) (LOURENÇO, AGUIAR, Z. 1870, 404).

Ootylester $C_8H_{17}.C_5H_9O_2$. Siedep.: $249-251^\circ$; spec. Gew. = 0,8624 bei 16° (SILVA, A. 152, 6).

Cetylester $C_{16}H_{33}.C_5H_9O_2$. Fettartige Masse. Schmelzp.: 25° . Siedep.: $280-290^\circ$ bei 202 mm; spec. Gew. = 0,852 bei 20° (DOLLFUS, A. 131, 286).

3. Isobutylameisensäure $(CH_3)_2.CH.CH_2.CO_2H$. *Darstellung.* 300 g Isobutylaldehyd werden in 150 g Alkohol gelöst, mit Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt und mit 150 g KCy in verschlossenen Flaschen zwei Tage lang im Wasserbade erhitzt. Man füllt ab, destilliert und zerlegt das Destillat mit alkoholischem Kali (ERLENMEYER, HELL, Z. 1866, 266; SCHMIDT, SACHTLEBEN, A. 193, 92).

Siedep.: $171-172^\circ$ bei 722,5 mm (E.; H.); 175° bei 754,8 mm (S.; S.). Spec. Gew. = 0,9471 bei 0° ; = 0,9307 bei $19,7^\circ$ (E.; H.), = 0,93087 bei $17,4^\circ$ (S.; S.). — Inaktiv. Die Salze reagiren in wässriger Lösung meist schwach sauer. Die Salze der Alkalien und Erden sind in Wasser sehr leicht löslich, die übrigen schwieriger und im Allgemeinen in der Kälte löslicher als in der Wärme. Durch längeres Erhitzen der Lösungen auf 100° werden sie in freie Säure und basisches Salz gespalten (S.). Isobutylameisensäure wird von verdünnter, alkalischer Chamäleonlösung zu β -Oxyisobutylameisensäure $(CH_3)_2.C(OH).CH_2.CO_2H$ oxydirt. — $Ca.(C_4H_7O_2)_2 + 3H_2O$. Nadeln. Beständig. — $Ba.(C_4H_7O_2)_2$. Triklone Krystalle (Prismen oder Blätter). 100 Thle. Wasser bei 22° 96,1 Thle. Salz (E.; H.). — $Zn.(C_4H_7O_2)_2 + 2H_2O$. Blätter. — $Mn.(C_4H_7O_2)_2$. Blätter. — $Cu.(C_4H_7O_2)_2$. Ziemlich schwer löslich in Wasser. — $Ag.C_4H_7O_2$. 100 Thle. Wasser lösen bei 21° 0,185 Thl. Salz (E.; H.).

Methylester $CH_3.C_5H_9O_2$. Siedep.: $116-117^\circ$ bei 763,8 mm; spec. Gew. = 0,870 bei 17° .

Aethylester $C_2H_5.C_5H_9O_2$. Siedep.: $134-135^\circ$.

Isopropylessigsäure $(CH_3)_2.CH.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Isopropylmalonsäure auf 180° : $(CH_3)_2.CH.CH(CO_2H)_2 = CO_2 + (CH_3)_2.CH.CH_2.CO_2H$ (RAD, BISCHOFF, A. 204, 151). — Flüssig. Siedep.: 174° . Inaktiv. — Das Barytsalz ist fast unlöslich in Alkohol von 99%. — Vom Silbersalz lösen 100 Thle. Wasser 0,192 Thle.

4. Methyläthylessigsäure $\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ C_2H_5 \end{matrix} > CH.CO_2H$. *Bildung.* Aus Tiglinsäure und Isobutylaldehyd 160° (BERENDES, A. 191, 117); beim Behandeln von Brommethyläthylessigsäure mit Natriumamalgam in saurer Lösung (PAGENSTECHER, A. 195, 118). Aus Jodmethyläthylessigsäure $C_6H_9JO_2$ mit Zink und verdünnter Schwefelsäure (SCHMIDT, B. 12, 256). Isobutylmalonsäure $CH_3.C(C_2H_5).(CO_2H)_2$ zerfällt beim Erhitzen in CO_2 und Methyläthylessigsäure (BISCHOFF, CONRAD, A. 204, 151). Bei der Destillation gleicher Moleküle Isobutyläthylacetessigäther $CH_3.CO.C \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ C_2H_5 \end{matrix} > CO_2.C_2H_5$ und Natriumalkoholat entsteht Methyläthylessigsäureäthylester (SAUR, A. 188, 257). — Dünnschmelz. Siedep.: 177° . Wird bei -19° nicht fest. Spec. Gew. = 0,938 bei 24° gegen Wasser von $17,5^\circ$; = 0,941 bei 21° (PAGENSTECHER). — Inaktiv. Geht bei der Oxydation mit verdünnter Chamäleonlösung in α -Oxymethyläthylessigsäure $(C_2H_5)C(CH_3)(OH).CO_2H$ über. — Ca + $5H_2O$. Lange Nadeln. In heißem Wasser löslicher als in kaltem (P.). — Das Barytsalz ist amorph, gummiartig. — $Ag.A.$ Voluminöser Niederschlag. Schwer löslich in kaltem Wasser, etwas leichter in heißem. Krystallisiert aus Wasser (P.). Löslich in 174 Thle. Wasser bei 17° (KOW, Z. 9, 176), in 88,6 Thle. Wasser von 20° (CONRAD, BISCHOFF).

Aethylester $C_2H_5.C_6H_9O_2$. Flüssig. Siedep.: 133,5 (i. D.) (PAGENSTECHER). Spec. Gew. = 0,8695 bei 22° gegen Wasser von 17,5° (SAUR).

Die aus optisch-aktivem Isoamylalkohol gewonnene optisch-aktive Valeriansäure ist ein Gemenge von Isopropylessigsäure und Methyläthylessigsäure (ERLENMEYER, HELL, 160, 301; CONRAD, BISCHOFF, A. 204, 157). Man trennt beide Säuren durch Darstellung der Silbersalze. Das Salz der Isopropylessigsäure ist 6 Mal weniger löslich als das der Methyläthylessigsäure.

3. Trimethylessigsäure $(CH_3)_3C.CO_2H$ (BUTLEROW, Z. 6, 139, 158; A. 165, 322; 170, 51; 173, 355). — *Bildung*. Aus Trimethylcarbinolcyanür und rauchender Salzsäure bei 100°. Bei der Oxydation von Pinakolin mit Chromsäure (FRIEDEL, SILVA, B. 6, 146, 51). — Reguläre Krystalle; Schmelzp.: 35,3—35,5°; Siedep.: 163,7—163,8° (i. D.). Spec. Gew. = 0,905 bei 50°; löslich in 45 Thln. Wasser bei 20°.

Die Salze sind fast alle in Wasser löslich; es entstehen leicht saure Salze, die zwar wenig beständig, aber charakteristisch sind. — $Na.C_3H_7O_2 + 2H_2O$. Lange Prismen. — Das saure Kaliumsalz $KC_3H_7O_2.2C_3H_7O_2$ wird durch Versetzen der freien Säure mit concentrirter Pottaschelösung bereitet. Es ist in Wasser schwerer löslich als das neutrale Salz und krystallisirt in Nadeln. — $MgA_2 + 8H_2O$. Rhombische Tafeln. — $CaA_2 + 5H_2O$. Prismen, in kaltem Wasser leicht löslich (B.). Hält 4 H_2O (F., S.). — $SrA_2 + 5H_2O$. — $BaA_2 + 5H_2O$. Flache Prismen. — $ZnA_2 + H_2O$. Kann durch Fällung bereitet werden. Aus verdünnten Lösungen scheidet sich in Schuppen ab. 100 Thle. wässriger Lösung halten bei 20° 1,7 Thl. wasserfreies Salz. Die gesättigte wässrige Lösung erstarrt beim Erwärmen unter Abscheidung eines basischen Salzes. Beim Erkalten löst sich der Niederschlag wieder auf (charakteristisches Salz). — PbA_2 . Fällt aus mäßig starker Lösung als krystallinischer Niederschlag aus. Wird durch Wasser zerlegt. Bildet mit freier Säure ein charakteristisches, saures Salz $Pb(C_3H_7O_2)_2.C_3H_7O_2$, das in Wasser krystallisirt. — $CuA_2 + H_2O$. Grünblauer Niederschlag, unlöslich in Wasser, leicht löslich in heissem Alkohol. Aus dieser Lösung krystallisiren grüne, alkoholhaltige Nadeln (F., S.). — AgA . Krystallisirt aus kochendem Wasser in kleinen, länglichen, dünnen Blättchen.

Methylester $CH_3.C_3H_7O_2$. Siedep.: 100—102° (B.).

Aethylester $C_2H_5.C_3H_7O_2$. Siedep.: 118,5° (i. D.). Spec. Gew. = 0,875 bei 0° (B.).

Trimethylcarbinolester $C_4H_9.C_3H_7O_2$. Siedep.: 134—135° (i. D.) (B.).

Säuren $C_6H_{11}O_2$. Acht isomere Formen möglich.

1. Normale Capronsäure $CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CO_2H$. *Bildung*. Bei der Gährung von Zucker mit faulem Käse (STICHT, J. 1868, 522; LINNEMANN, A. 160, 225; GRILL, A. 165, 127; LIEBEN, A. 170, 89); sie ist daher ein Nebenprodukt der Buttersäureherstellung. Bei der Gährung von Weingeist oder Glycerin mit Fleisch und Kreide von BÉRHAMP, J. 1868, 430; 1869, 308). Bei der Gährung von Weizenkleie (FREUND, 1871, 595). Durch Oxydation von normalem Hexylalkohol (ZINCKE, FRANCHIMONT, 163, 199). Aus normalem Cyanamyl (LIEBEN, ROSSI, A. 159, 75; 165, 118). — *Darstellung*. Man fraktionirt rohe Buttersäure und schüttelt das über 180° Siedende mit dem gleichen Volumen Wasser, um beigemengte Buttersäure zu entfernen (LIEBEN).

Ortliche Flüssigkeit von schwachem, unangenehmem Geruch. Siedep.: 205°, erstarrt bei — 18° und schmilzt bei — 1,5° (FITTIG, A. 200, 49). Spec. Gew. = 0,9438 bei 0°; 0,928 bei 20°; = 0,9164 bei 40° (L., A. 170, 93). — Mischt sich nicht mit Wasser.

Beim Kochen mit starker Salpetersäure werden Essig- und Bernsteinsäure gebildet (ERLENMEYER, A. 180, 215).

Salze: KOTTAL, A. 170, 95. — $Ca(C_6H_{11}O_2)_2 + H_2O$. Blättchen. 100 Thle. einer wässrigen Lösung enthalten 2,75 Thle. wasserfreies Salz bei 19,5° (K.); 2,5 Thle. bei 18° (FITTIG). — $MgA_2 + 3H_2O$. Nadeln. 100 Thle. der wässrigen Lösung halten bei 23° 11,53 Thle. (KOTTAL) bei 16,5° 11,14 Thle. (LIEBEN, JANECEK, A. 187, 129) wasserfreies Salz. Krystallisirt wasserfrei. — $ZnA_2 + H_2O$. Wird durch Eingießen von Capronsäure in eine Lösung von Zinkacetat krystallinisch gefällt (Unterschied von Butter- und Valeriansäure) (FREUND, 100 Thle. der wässrigen Lösung halten bei 24,5° 1,03 Thle. wasserfreies Salz. — CuA_2 . Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol (Fr.). — AgA . Niederschlag (F., Z.).

Aethylester $C_2H_5.C_6H_{11}O_2$. Siedep.: 166,9—167,3° bei 738 mm; spec. Gew. = 0,8898 bei 0°; = 0,8728 bei 20°; = 0,8596 bei 40° (LIEBEN).

Normalhexylester $C_6H_{13}.C_6H_{11}O_2$. Siedep.: 245,6° (cor.); spec. Gew. = 0,865 bei 0° (FRANCHIMONT, ZINCKE).

Normaloctylester $C_8H_{17}.C_6H_{11}O_2$. Im Heracleumöl. Siedep.: 268—271° (ZINCKE, A. 187, 129).

2. **Isobutylessigsäure** $(\text{CH}_3)_2\text{CH}.\text{CH}_2.\text{CO}_2\text{H}$. *Vorkommen*. An Glycerin gebunden in der Kuhbutter (CHEVREUL) und in der Cocosbutter (FEHLING; OSMUND 1899, 322); frei in den Blüten von *Satyrion hircinum* (CHATTARD, J. 1894, 3) im Fruchtfleische von *Ginkgo biloba* (BÉCHAMP). Im Fuselöl aus *Banckisia* (MÜLLER, J. 1852, 499). Vielleicht ist dies aber normale Capronsäure. Es ist sicher die Natur der bei der Oxydation von Fetten, Oelen oder Albuminen Capronsäure. Beim Zerlegen von Cyanisoamyl mit Alkalien; aus Natriumkohlen-säure (WANKLYN, SCHENK, A. Sp. 6, 120); aus Leucin (HITZLER, Z. 11) oder Brenzterebinsäure und HJ (MIELCK, A. 180, 57). Bei der Einwirkung eines Gemenges von Zink und Isoamyljodür auf oxalsaures Aethyl und Destillation des mit Wasser entstehen diamyloxalsaures Amyl $\text{C}_{12}\text{H}_{23}(\text{C}_5\text{H}_{11})\text{O}_2$ und isocapronamyl (FRANKLAND, DUPPA, A. 142, 17). Beim Zerlegen von Isobutylacetat mit Baryt (ROHN, A. 189, 315). — *Darstellung*. Man kocht Cyanisoamyl mit alk. Kali, destillirt den Alkohol ab und zerlegt den Rückstand mit Salzsäure (ROSSI, A. vgl. BRAZIER, GOSSLETH, A. 75, 256).

Schweißähnlich riechende Flüssigkeit. Siedep.: $199,7^\circ$ bei 732 mm (LIEBEN, A. 159, 76). Spec. Gew. = 0,825 bei 20° . Erstarrt nicht bei -15° . Liefert Oxydation mit KMnO_4 das Laktone $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2 = (\text{CH}_3)_2\text{C}.\text{CH}_2.\text{CH}_2.$
 $\text{O} \text{---} \text{CO}$

Die Salze der Isobutylessigsäure gleichen im Aussehen ganz denen der normalcapronsäure. Das Kalksalz krystallisirt leichter als das Barytsalz. Nach ROHN krystallisirt und Ba-Salz in wasserfreien Nadeln. — $\text{Ca}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_2)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$. Prismen. 100 wässrige Lösung halten bei 21° 5,48 Thle. wasserfreies Salz (MIELCK), 11,3 Thle. (LIEBEN, ROSSI, A. 165, 124, 4,99 Thle. bei 19° (ROHN). — $\text{BaA}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Schuppen der wässrigen Lösung halten bei 22° 18,4 Thle. wasserfreies Salz (MIELCK). Es kryst. $2\text{H}_2\text{O}$; 100 Thle. der wässrigen Lösung halten bei $18,5^\circ$ 34,65 Thle. Salz (LIEBEN, 14° 19,95 Thle. und bei 19° 20,31 Thle. wasserfreies Salz (ROHN).

Methylester $\text{CH}_3.\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_2$. Siedep.: 150° ; spec. Gew. = 0,8977 bei 18° (A. 53, 410). (Die benutzte Säure war aus Cocotalg dargestellt und der I möglicherweise normalcapronsäures Methyl).

Aethylester $\text{C}_2\text{H}_5.\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_2$. Siedep.: $160,4^\circ$ bei 737 mm; spec. Gew. = 0,8705 bei 20° (L., R.).

Isoamylester $\text{C}_5\text{H}_{11}.\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_2$. Siedep.: $215\text{--}220^\circ$ (FRANKLAND, DUPPA).

3. **Isocapronsäure** (Methylisopropylelessigsäure) $(\text{CH}_3)_2\text{CH}.\text{CH}(\text{CH}_3).\text{CO}_2\text{H}$ (KOWNIKOW, Z. 1896, 502). — *Bildung*. Aus dem Cyanür des Methylisopropyl (Amylenhydrat). Durch Oxydation des correspondirenden Hexylalkohols (KÖBNER, 102). — Fruchtartig riechendes Oel. — Das Calciumsalz ist in heissem Wasser löslich als in kaltem. Es krystallisirt in Schuppen (M.); 100 Thle. der wässrigen Lösung halten bei 15° 16,5 Thle. wasserfreies Salz (K.).

4. **Diäthylelessigsäure** (Pseudocapronsäure) $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CH}.\text{CO}_2\text{H}$. *Bildung*. Essigäther, Natrium und Jodäthyl (FRANKLAND, DUPPA, A. 138, 218); chloroxalsaures Aethyl (aus diäthyloxalsaurem Aethyl und PCl_5 erhalten) giebt mit Natrium diäthylelessigsaures Aethyl (MARKOWNIKOW, B. 6, 1175). Beim Ueberleiten über ein Gemenge von Natriumäthylat und Natriumacetat bei 205° . $2\text{C}_2\text{H}_5\text{O}.\text{Na} + \text{Na}.\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_2 + 2\text{NaOH}$ (GEUTHNER, FRÖLICH, A. 202, 308). α -Diäthyl- β -Oxyäthyl $\text{CH}_3.\text{CH}(\text{OH}).\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2.\text{CO}_2\text{H}$ zerfällt beim Erhitzen in Aldehyd $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ und Essigsäure (SCHNAPP, A. 201, 70). Aus Diäthylcarbinoljodür und KCN (SAYTZEW, A. 193, 349). Durch Erhitzen von Diäthylmalonsäure $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}(\text{CO}_2\text{H})_2$ auf CaO (CONRAD, A. 204, 141). — Siedep.: 190° (i. D.) bei 756,5 mm. Spec. Gew. = 0,9196 bei 18° (gegen Wasser von 0°) (SAYTZEW). Siedep.: $195\text{--}197^\circ$; = 0,945 bei 19° (gegen Wasser von $17,5^\circ$) (SCHNAPP). Erstarrt nicht bei $-$.

Salze: SAYTZEW. — $\text{Ca}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_2)_2$. Gummi, leicht löslich in Alkohol und warmem Wasser mehr als in kaltem (S.). Prismatische Zwillingsskrystalle aus Alkohol der wässrigen Lösung halten bei 23° 20,7 Thle. Salz (CONRAD). — BaA_2 . Krusten. in Wasser und Alkohol (L.). Lange sechseckige Tafeln (CONRAD). — ZnA_2 . Prismen. löslich in kaltem als in heissem Wasser. — PbA_2 (bei 160°) in Wasser ziemlich löslich. — AgA_2 . Nadeln, löslich in 209,4 Thln. Wasser von 20° , und in 131 Thln. von 100° .

Aethylester $\text{C}_2\text{H}_5.\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_2$. Wird neben Buttersäureester erhalten beim Ueberleiten von Essigäther mit 2 At. Natrium und dann mit 2 Mol. Jodäthyl. — Siedep.: $171,4^\circ$ (i. D.); spec. Gew. = 0,8826 bei 0° ; = 0,8686 bei 18° (gegen Was-

äthylcrotonsäure (wahrscheinlich identisch mit Diäthyllessigsäure). *Bildung.* Ueberleiten von Bromhydroäthylcrotonsäure $C_6H_{11}BrO_2$ (dargestellt aus Aethylcroton-HBr) mit Natriumamalgam (FITZIG, A. 200, 24). — Bleibt bei -15° flüssig. 4—195° (i. D.). Leichter als Wasser. Wenig löslich in Wasser. — $Ca\bar{A}_2$ + 2H₂O. 100 Thle. der wässrigen Lösung halten bei 26,5° 16 Thle. wasserfreies Salz. Wasser weniger löslich als in kaltem. — $Ba\bar{A}_2 + 2H_2O$. Krystalle, viel leichter in Wasser als das Calciumsalz.

äthylester $C_7H_5.C_6H_{11}O_2$. Flüssig. Siedep.: 151,5° (i. D.).

isopropyllessigsäure $CH_3.CH_2.CH_2.CH(CH_3).CO_2H$. *Bildung.* Aus Methyljodür und Cyankalium bei 110—120° (SAYTZEW, Z. 10, 107; A. 193, 349). Siedep.: 74° bei 748 mm (i. D.). Spec. Gew. = 0,9414 bei 0°; = 0,9279 bei 18° (gegen 0°). — $Ca(C_6H_{11}O_2)_2$. Syrup, erstarrt im Exsiccator krystallinisch. Löst sich leichter in heißem Wasser. In Alkohol löst es sich reichlich und krystallisiert daraus in Nadeln. — $Ba\bar{A}_2$. Syrup, trocknet im Exsiccator gummiartig ein. Leicht löslich in Wasser. — $Zn\bar{A}_2$. Bildet Warzen, in kaltem Wasser leichter löslich als in heißem. — $Ag\bar{A}_2$. Lange Nadeln. — $Ag\bar{A}_2$. Nadeln, löslich in 215,6 Thln. Wasser von 20° und in Wasser von 100°. — Das Eisenoxysalz ist ein fleischrother Niederschlag, reichlichem Eisenchlorid mit rother Farbe.

äthylester $C_7H_5.C_6H_{11}O_2$. Siedep.: 153° (i. D.) bei 751,4 mm; spec. Gew. = 0,8816 bei 18° (gegen Wasser von 0°).

äthyläthyllessigsäure $(CH_3)_2C(C_2H_5).CO_2H$ (WYSCHNEGRADSKY, Z. 6, 165; A. 185, 126). *Bildung.* Aus dem Cyanür des Dimethyläthylcarbinols und Salzsäure. Bei der Reduktion des Pinakolins $C_8H_{18}O$ (durch Reduktion von Methyläthylketon erhalten) mit Zink (LAWRINOWITSCH, A. 185, 126; Z. 6, 165). — Flüssig; schmilzt bei -14° ; 87°. Unlöslich in Wasser.

Natriumsalz krystallisiert in Nadeln und ist in Wasser schwerer löslich, als das Calciumsalz, neutrale Salz. — $Ba\bar{A}_2 + 5H_2O$. Tafeln, in Wasser leicht löslich. — Das Salz wird aus erwärmten Lösungen als voluminöser Niederschlag gefällt. Es löst sich in Wasser und krystallisiert daraus in wasserfreien Prismen. Beim Kochen der wässrigen Lösung wird ein basisches Salz gefällt. — $Ag\bar{A}$. Voluminöser Niederschlag, krystallisiert in feinen, seidglänzenden Nadeln (W.).

$C_7H_{14}O_2$. Siebzehn Formen möglich.

heptylsäure (Oenanthsäure) $CH_3(CH_2)_5.CO_2H$. *Bildung.* Aus Normalheptylalkohol (FRANCHIMONT, A. 165, 237; LIEBEN, JANECEK, A. 187, 139); durch Oxydation von normalem Heptylalkohol (SCHORLEMMER, A. 161, 279; 170, 141). *Herstellung.* In ein warmes Gemisch von 300 g $K_2Cr_2O_7$, 450 g H_2SO_4 und 900 g H_2O 10 g Oenanthol (Siedep.: 150—160°) eingetragen, einige Stunden gekocht und die Oenanthsäure abgehoben. Durch Destillation der sauren Flüssigkeit wird noch etwas Oenanthsäure gewonnen. Man löst sie in Natron, zersetzt das trockne Natriumsalz mit Schwefelkohlenstoff, fällt die freie Säure, nach dem Entwässern über P_2O_5 (SCHORLEMMER, GRIMSHAW, A. 185, 362). — $K.C_7H_{13}O_2$. — $Ca\bar{A}_2 + H_2O$. Nadeln. 100ccm der bei 8,5° gesättigten Lösung halten 0,9046 g Salz (G., S.). — $Ba\bar{A}_2$. Blätter. Schmelzp.: 238—239°. Ziemlich löslich in kochendem Wasser. 100ccm der wässrigen Lösung halten bei 12° 1,734 g Salz (G., S.); 1 Thl. löst sich in 4 Thle. Wasser (M.). 100 Thle. Lösung halten bei 8—10° 1,6743 Thl. Salz (L., J.). In Wasser sehr schwer löslich, leicht in heißem, absolutem Alkohol, daraus in Nadeln krystallisierend. Schmilzt nach dem Trocknen bei 131—132°. Hält $\frac{1}{2}H_2O$ (F.). — $Cd\bar{A}_2$. Schmelzp.: 95—96° (F.). — $Pb\bar{A}_2$. Niederschlag; krystallisiert aus heißem Wasser in kleinen Nadeln. — $Cu\bar{A}_2$. Grüne Prismen (aus absolutem Alkohol). Unlöslich in Wasser. — $Ag\bar{A}$. krystallisiert aus heißem Wasser in kleinen Nadeln.

heptylester $CH_3.C_7H_{13}O_2$. Siedep.: 180°; spec. Gew. = 0,887 bei 8° (NEUHOF, B.).

heptylester $C_7H_5.C_7H_{13}O_2$. Siedep.: 187—188° (i. D.); spec. Gew. = 0,8879 bei 0°; = 0,8735 bei 16° (L., J.).

heptylester $C_7H_{11}.C_7H_{13}O_2$. Siedep.: 270—272° bei 760 mm. Spec. Gew. = 0,8879 bei 16° (CROSS, B. 10, 1602).

2. **Isoamylessigsäure** $(\text{CH}_3)_2\text{CH}.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{CO}_2\text{H}$. *Bildung.* Der Aethyl dieser Säure entsteht, wenn man auf Essigäther nacheinander Natrium und Jod einwirken lässt (FRANKLAND, DUPPA, A. 138, 338). — Die freie Säure ist ölig.

3. **Isoheptylsäure** $\text{CH}_3.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{CH}(\text{CH}_3).\text{CO}_2\text{H}$. *Bildung.* Aus dem des Methylhexylcarbinols und KCN (HELL, MUNIER, B. 11, 1781). — Flüssig. S. 211—213° bei 745 mm. Giebt beim Oxydiren mit Chromsäuregemisch: CO_2 , Essig und Buttersäure.

4. **Isoönanthsäure.** *Bildung.* Gechlortes Aethylisoamyl wird in den Alkohol C_2H_5 übergeführt und dieser mit Chromsäure oxydirt (GRIMSHAW, A. 166, 168). — Die Säure ist ein Oel, das bei 210—213° siedet. — $\text{Ca}(\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_2)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. Kleine Nadeln. AgÄ. Körniger oder flockiger Niederschlag.

5. **Methyldiäthylessigsäure** $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}(\text{CH}_3).\text{CO}_2\text{H}$ (SCHDANOW, Ж. 8, 184; A. 120). *Bildung.* Aus dem Cyanür des Methyldiäthylcarbinols mit rauchender Salzsäure. In Wasser fast unlösliches Oel. Siedep.: 207—208° bei 753 mm. Erstarrt nicht bei — Ba($\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_2$)₂ + 5H₂O. In Wasser leicht lösliche Nadeln.

6. **Methylisopropylpropionsäure** $(\text{CH}_3)_2\text{CH}.\text{CH}(\text{CH}_3).\text{CH}_2.\text{CO}_2\text{H}$ (?). *Bildung.* Ueberleiten von Kohlenoxyd bei 160° über ein Gemenge von Natriumisovaleriansäure Natriumalkoholat (Loos, A. 202, 321). — Flüssig. Siedep.: 220°.

7. **Amethensäure.** *Bildung.* Bei der Oxydation von Diamylen mit Chromlösung (SCHNEIDER, A. 157, 209). — Oel, leichter als Wasser. Erstarrt nicht bei — Siedep.: 185—230°. Schwache Säure; wird aus ihren Salzen durch Kohlensäure verdrängt. Salze: WYSCHNEGRADSKY, PAWLOW, Ж. 7, 170. — $\text{Sr}(\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_2)_2 + 8\text{H}_2\text{O}$. Kleine Nadeln. — $\text{Zn}\bar{\text{A}}_2$. Kleine Warzen, schwer löslich in kaltem Wasser. Die wässrige Lösung scheidet beim Erwärmen einen gelatinösen Niederschlag ab. — AgÄ. Pulveriger Niederschlag, schwer in Wasser.

8. Säuren $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2$.

1. **Normale Caprylsäure** $\text{CH}_3.(\text{CH}_2)_6.\text{CO}_2\text{H}$. *Vorkommen.* An Glycerin gebunden in der Kuhbutter (CHEVREUL; LERCH, A. 49, 214) und besonders im Cocostalg (LING, A. 53, 399); im Limburger Käse (ILJENKO, LASKOWSKY, A. 55, 85); an Amyl- und Isoamylalkohol gebunden, im schottischen Fuselöl (ROWNEY, J. 1852, 499); im Fuselöl (FISCHER, A. 118, 315); im Fuselöl aus Korn, Mais, Rübenmelasse (WETZEL, FEHLING, J. 1853, 441; PERROT, A. 105, 64). — *Bildung.* Durch Oxydation des normalen Octylalkohols (ZINCKE, A. 152, 9); durch trockne Destillation der Oelsäure (GOTTLIEB, A. 57, 63). — *Darstellung.* Cocostalg wird durch Kochen mit Natronlauge (spec. Gew. 1,12) verseift und die klare Seifenlösung mit Schwefelsäure destillirt. Die zuerst übergehenden flüssigen Säuren werden entwässert und fraktionnirt. Den bei 220—240° siedenden Fraktionen bindet man an Baryt und reinigt das Barytsalz durch Umkrystallisiren. (Gelöst bleibt saures Baryum). — Krystallisirt in der Kälte in Blättern, die bei +16,5° schmelzen bei 236—237° (i. D.) bei 761,7 mm siedend (RENESE, A. 171, 380). Spec. Gew. = 0,8871 bei 20° (Z.). Löst sich in 400 Thle. Wasser bei 100° und scheidet sich beim Erkalten fast völlig wieder ab.

Salze: ZINCKE; RENESSE. — $\text{Ca}(\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_2)_2 + \text{H}_2\text{O}$. Nadeln, schwerer löslich als Baryumsalz. — $\text{Ba}\bar{\text{A}}_2$. Blättchen, 100 Thle. Wasser lösen bei 20° im Mittel 0,619 Salz (R.). — $\text{Zn}\bar{\text{A}}_2$. Schuppen, schmilzt bei 136°. — $\text{Pb}\bar{\text{A}}_2$. Amorpher Niederschlag; krystallisiert aus Alkohol in Blättchen. Schmelzp.: 83,5—84,5° (Z.). — $\text{Cu}\bar{\text{A}}_2$. Grüne Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 264 bis 266° (Z.). — AgÄ. Käsiges Niederschlag (Z.).

Aethylester $\text{C}_2\text{H}_5.\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_2$. Siedep.: 207—208°. Spec. Gew. = 0,8871 bei 0°; bei 16° (RENESE).

Normaloctylester $\text{C}_8\text{H}_{17}.\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_2$. Siedep.: 297—299°. Spec. Gew. = 0,8616 bei 16° (ZINCKE).

2. **Isooctylsäure.** *Bildung.* Bei der Oxydation von primärem Diisobutyl $\text{C}_4\text{H}_9(\text{OH})$ (WILLIAMS, Soc. 35, 128). — Bleibt bei —17° flüssig. Siedep.: 218—220° bei 100 Thle. Wasser lösen bei 15° 0,15 Thl. Säure. Spec. Gew. = 0,926 bei 0°; 0,912 bei 20°; 0,903 bei 30°; 0,846 bei 100° (gegen Wasser von 4°). — $\text{Mg}(\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_2)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. Amorph. — AgÄ. Niederschlag, krystallisirt aus heissem Wasser.

Aethylester $\text{C}_2\text{H}_5.\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_2$. Siedep.: 175°.

Diisobutylester $\text{C}_4\text{H}_9.\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_2$. Entsteht in kleiner Menge bei der Oxydation von Diisobutylhydrat mit Chromsäuregemisch. — Siedep.: 278—281°.

Isomethylpropionsäure (?) $C(CH_3)_2.C(CH_3)_2.CO_2H$. *Bildung*. Entsteht, neben *ure*, beim Ueberleiten von CO bei 200° über ein Gemenge von Natriummethylatiumacetat (GEUTHER, FRÖLICH, A. 202, 313). — Flüssig. Siedep.: 210—230°.

Isobutolsäure $(CH_3)_2C.CH_2.CH<\begin{smallmatrix} CH_3 \\ CO_2H \end{smallmatrix}$. *Bildung*. Bei der Oxydation von $C_4H_{10}O$. — Flüssig; siedet nicht ganz unzersetzt gegen 215° (BUTLEROW, A.

on $C_9H_{18}O_2$.

Pelargonsäure (Nonylsäure) $CH_3(CH_2)_7.CO_2H$. *Vorkommen*. Im flüchtigen Pelargonium roseum (PLESS, A. 54, 54). Im Runkelrübenfuselöl (PERROT, A.

— *Bildung*. Bei der Oxydation von Oelsäure (REDTENBACHER, A. 59, 52), (GERHARDT, A. 67, 245) oder Stearolsäure $C_{18}H_{36}O_2$ (LIMPACH, A. 190, 297) *lpetersäure*. Aus dem Cyanür des normalen Octylalkohols (ZINCKE, FRANCHI-164, 333). Beim Schmelzen von Undecylensäure $C_{11}H_{20}O_2$ mit Kali (KRAFFT, 134; 11, 1413). Beim Erhitzen von Heptylacetessigäther mit festem Kali und *asser*. $CH_3.CO.CH(C_6H_{13}).CO_2.C_6H_{13} + 2KOH = C_9H_{17}O_2.K + C_7H_{15}O_2.K$ OH (JOURDAN, A. 200, 107). — *Darstellung*. Man kocht gleiche Theile Rau-
verdünnte Salpetersäure (1 Vol. HNO_3 und 1 Vol. H_2O). Die gebildete Säure
hoben, in Kali gelöst und aus der Kalilösung durch Schwefelsäure gefällt. Man
dieselbe, bindet sie an Baryt und krystallisirt das Baryumsalz aus Alkohol um (GER-
— Oelige Flüssigkeit erstarrt beim Abkühlen blättrig-krystallinisch und schmilzt
Siedep.: 253—254° (i. D.); spec. Gew. = 0,9065 bei 17,5° (Z., F.).

$H_{17}O_2$). Blättchen (aus Alkohol). — $Ba\bar{A}_2$. Blättchen. Sehr schwer löslich in kaltem
was mehr in heißem. Löslich in heißem Alkohol. — $Zn\bar{A}_2$. Wird durch Fällen des
salzes mit $ZnSO_4$ und Umkrystallisiren des Niederschlages aus Alkohol in kleinen
erhalten. Schmelzp.: 131—132°. — $Cu\bar{A}_2$. Blaugrüner Niederschlag. Löslich in
lkohol. Schmelzp.: 260° (F., Z.); 256° (JOURDAN). — $Ag\bar{A}$. Flockiger Niederschlag,
er löslich in heißem Wasser.

Myloster $CH_3.C_9H_{17}O_2$. Siedep.: 213—214° (i. D.), bei 756,8 mm; spec. Gew.
bei 17,5° (F., Z.).

Myloster $C_9H_{17}.C_9H_{17}O_2$. Siedep.: 227—228° (i. D.); spec. Gew. = 0,8655 bei
F.); Siedep.: 216—219° (SCHALFEJEW, Ж. 6, 119).

Stickoxydpelargonsäure $C_9H_{17}O_2.2NO$ (CHIOZZA, A. 85, 225). *Bildung*. Man
eiche Volume Rautenöl und Salpetersäure (spec. Gew. = 1,2) (ALEXEJEW, Z.
3), hebt das Oel ab und behandelt es mit concentrirter Kalilösung. Beim Ver-
mit Wasser wird das Kalisalz der Stickoxydpelargonsäure krystallinisch gefällt.
reie Säure ist ein schweres Oel; ihre Salze sind meist schwer löslich in kaltem
— $Na.C_9H_{17}(NO)_2O_2$. Grüngelbe Tafeln (aus Alkohol) (LIMPACH, A. 190, 298). —
krystallisirt aus Alkohol in gelben, quadratischen Tafeln.

Nonylsäure $CH_3(CH_2)_8.CH.CO_2H$. *Bildung*. Aus dem Cyanür des Methyl-
inols (aus Ricinusöl) (KULLHEM, A. 173, 319). — Bei 244—246° (cor.) siedendes
arrt nicht bei — 11°; spec. Gew. = 0,90325 bei 18°; in Wasser so gut wie un-
— $Na.C_9H_{17}O_2 + H_2O$. Feine Nadeln. — $K\bar{A}$ (bei 140°). Amorph. — $Ca\bar{A}_2 + H_2O$.
lung erhalten; krystallisirt aus Alkohol in Nadeln. — $Cu\bar{A}_2$ (bei 100°). Grüne Warzen
bol. — $Ag\bar{A}$. Käsiges Niederschlag.

Myloster $C_9H_{17}.C_9H_{17}O_2$. Siedep.: 213—215° (cor.); spec. Gew. = 0,86406 bei 17°.

Octylacessigsäure $CH_3(CH_2)_6.CH(CH_3).CH_2.CO_2H$. *Bildung*. Beim Erhitzen von
lonsäure $C_7H_{13}.CH(CO_2H)_2$ auf 160° (VENOBLE, B. 13, 1652). — Flüssig.
32°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. — Das Baryum-
morph. — Das Silbersalz ist krystallinisch und löst sich etwas in Wasser
bol.

Insäure $C_{10}H_{20}O_2 = CH_3(CH_2)_8.CO_2H$ (?).

kommen. An Glycerin gebunden in der Kuhbutter (CHEVREUL); im Cocosöl
A. 66, 295). An Isoamylalkohol gebunden in Weinfuselöl (FISCHER, A. 118, 307;
A. 157, 264) und im schottischen Fuselöl (ROWNEY, A. 79, 236). — *Bildung*.
Destillation der Oelsäure (GOTTlieb, A. 57, 63); bei der Oxydation von Oelsäure
tersäure (REDTENBACHER, A. 59, 54). Beim Kochen von Octylacetessigäther mit
hem Kali (GUTHZEIT, A. 204, 5). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 30°; Siedep.:
(GRIMM, A. 157, 267). Spec. Gew. = 0,930 bei 37° (FISCHER, A. 118, 312);
37°. In kaltem Wasser fast unlöslich, sehr wenig in kochendem. Riecht in der

Kälte schwach schweißähnlich, stärker beim Schmelzen. Nur die caprinsäuren Salze sind in Wasser leicht löslich.

Salze: ROWNEY, A. 79, 240. — $\text{Na.C}_{10}\text{H}_{19}\text{O}_2$. — $\text{Mg}\bar{\text{A}}_2$. — $\text{Ca}\bar{\text{A}}_2$. Aehnelt dem Bsalz, ist nur etwas leichter löslich (FISCHER). — $\text{Ba}\bar{\text{A}}_2$. Wird durch Fällung erhalten kaltem Wasser fast unlöslich, sehr schwer löslich in kochendem und daraus in Blättchen tallisierend. Löslich in kochendem Alkohol (R., F.). — $\text{Cu}\bar{\text{A}}$. — $\text{Ag}\bar{\text{A}}$. Wenig löslich in kaltem Wasser und daraus in Nadeln krystallisierend.

Methylester $\text{CH}_3.\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{O}_2$. Siedep.: 223—224° (GRIMM, A. 157, 269).

Aethylester $\text{C}_2\text{H}_5.\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{O}_2$. Siedep.: 243—245°; spec. Gew. = 0,862 (FISCHER, A. 118, 314).

Isoamylester $\text{C}_5\text{H}_{11}.\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{O}_2$ ist der Hauptbestandtheil des Weinfuselöles. nicht unzersetzt bei 275—290° (GRIMM).

11. Säuren $\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{O}_2$.

1. **Undecylsäure.** *Bildung.* Durch Erhitzen von Undecylensäure $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2$ mit wasserstoffsäure (Siedep.: 127°) und rothem Phosphor auf 200—220° (KRAFFT, B. 11, 1667). — Schuppige Krystallmasse. Riecht schwach nach Capron. Schmelzp.: 28,5°. Siedep.: 228° bei 160 mm; 212,5° bei 100 mm. Unlöslich in Wasser, löslich in Aether, sehr leicht löslich in Alkohol. — $\text{Ba}\bar{\text{A}}_2$. Sehr schwer löslich. — Unlöslich.

2. **Methyldibutylelessigsäure** $\text{CH}_3.\text{C}[\text{C}(\text{CH}_3)_2]_2\text{CO}_2\text{H}$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Isotributyläther mit Chromsäuregemisch (BUTLEROW, Z. 11, 203). — *Darstellung.* Gemisch von 1 Thl. $\text{C}_{12}\text{H}_{24}$, 5 Thln. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 10 Thln. H_2O und 15 Thln. H_2SO_4 einige Tage lang in der Kälte stehen. Dann verdünnt man mit Wasser, destillirt, so lang ölige Tropfen übergehen, und zieht den Rückstand mit Aether aus. Der Aether wird verdunstet, der Rückstand in Soda gelöst und die filtrirte Lösung nach dem Ansäuern abdestillirt. — Krystallinische Masse. Die frisch erstarrte Säure schmilzt bei 66°. Siedet unzersetzt bei 266° (cor.). Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Schwache Säure. — $\text{Na.C}_{11}\text{H}_{21}\text{O}_2 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Krystallinisch. Das trockne Salz absorbiert an der Luft CO_2 und scheidet freie Säure ab. — Das Magnesiumsalz fällt aus der Lösung in öligen Tropfen aus, die nach einigen Stunden erstarren. Aus verdünnter Lösung fällt es sofort fest aus. Es ist leicht löslich in Alkohol, sehr schwer in kaltem Wasser (Unterschied von Trennung von Trimethylelessigsäure $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$).

Methylester $\text{CH}_3.\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{O}_2$. — *Bildung.* Aus dem Silbersalz und $\text{CH}_3.\text{J}$. — *Eigenschaften.* Siedep.: 217—220°.

Aethylester $\text{C}_2\text{H}_5.\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{O}_2$. Flüssig. Siedep.: 227—230°.

12. Säuren $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_2$.

1. **Laurinsäure** $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_2$ (HEINTZ, A. 92, 294). *Vorkommen.* An Glycerin gebunden im Lorbeerfett (aus den Früchten von *Laurus nobilis* (MARSSON, A. 41, 330), im Castalg (GÖRGEY, A. 66, 295), in den Pichurimbohnen (STHAMER, A. 53, 393), im Walnussfett (HEINTZ). Fangkallak-Fett, aus den Früchten von *Cylicodaphne sebifera* (auf zur Kerzenfabrikation benutzt), hält bis zu 85% Laurin und 15% Elain (OUDEMANS 1867, 256). — *Darstellung.* Man verseift Lorbeeröl mit starker Kalilauge und destillirt die freien Fettsäuren so lange unter vermindertem Druck, als das Destillat noch rasch erstarrt. Übergegangene Säure wird durch Rektificiren im Vacuum gereinigt (KRAFFT, B. 12, 1667). Man verseift Cocotalg (oder andere Fette), entfernt die flüchtigen Säuren durch Destillation, bindet die nicht flüchtigen Säuren an Bleioxyd. Dem trocknen Bleisalz wird durch Aether das Oleat entzogen und der Rückstand durch conc. Salzsäure zerlegt. Die freien Säuren werden in Alkohol gelöst und durch Baryumacetat fraktionnirt gefällt. Die ersten Niederschläge enthalten alle fremden Säuren mit höherem Kohlenstoffgehalte. — Die Laurinsäure ist die erste unzersetzte flüchtige Fettsäure der Reihe $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$. Sie krystallisirt aus Weingeist in Nadeln, schmilzt bei 43,6° (HEINTZ). Spec. Gew. = 0,883 bei 20°. Siedep.: 221° bei 100 mm (KRAFFT, B. 13, 1415).

Salze: OUDEMANS, J. 1863, 331). — $\text{NH}_4.\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{O}_2.\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_2$. 100 Thle. absoluter Alkohol lösen bei 15° 6 Thle. — $\text{Na}\bar{\text{A}}$. 100 Thle. absoluter Alkohol lösen bei 15° 2,5 und bei Siedehitze 14,5 Thle. — $\text{Na.C}_{12}\text{H}_{23}\text{O}_2.\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_2$. 100 Thle. absoluter Alkohol lösen bei 15° 2 Thle. — $\text{K}\bar{\text{A}}$. Amorph. 100 Thle. absoluter Alkohol lösen bei 15° 4,5 Thle. und bei Siedehitze 38 Thle. — $\text{K}\bar{\text{A}}.\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_2$. Krystallinisch. 100 Thle. absoluter Alkohol lösen bei 15° 1,5 Thl., bei Siedehitze 400 Thle. — $\text{Ba}\bar{\text{A}}_2$. Perlmutterglänzende mikroskopische Blättchen (HEINTZ). — $\text{Pb}\bar{\text{A}}_2$. Unkrystallinisch. Schmelzp.: 110—120° (H.). — $\text{Ag}\bar{\text{A}}$. Pulver, aus mikroskopischen Krystallen bestehend.

Löslichkeit der laurinsäuren Salze (OUDEMANS).

| Es lösen 1000 Thle. | Wasser | | Absol. Alkohol | |
|--|--------------|----------|----------------|----------|
| | beim Siedep. | bei 15°. | beim Siedep. | bei 15°. |
| 3 H ₂ O | 0,411 | 0,230 | 126 | 15,25 |
| H ₂ O | 0,547 | 0,039 | 22,02 | 0,719 |
| H ₂ O | 0,360 | 0,272 | 3,59 | 9,598 |
| | 0,698 | 0,054 | 1,009 | 0,187 |
| H ₂ O (?) | 0,189 | 0,103 | 8,78 | 0,134 |
| | 0,011 | — | 2,35 | 0,047 |
| x H ₂ O | 0,401 | 0,011 | 3,82 | 0,481 |
| H ₂ O | 0,376 | 0,072 | 18,01 | 0,174 |
| H ₂ O (oder 3 H ₂ O) | 0,390 | 0,197 | 6,68 | 0,640 |
| | 0,029 | 0,023 | 6,53 | 0,775 |
| | 0,405 | 0,001 | 0,824 | 0,323 |

Myristester C₇H₅.C₁₂H₂₃O₂. Oel, erstarrt bei — 10°. Siedep.: 269°; spec. Gew. 1 bei 19° (DELFPS, A. 92, 278).

Myristinsäure C₁₁H₂₀O₂ (BECKMANN, J. 1855, 513). *Bildung.* Bei der Destillation 4 Thln. Gerste mit 6 Thln. Schwefelsäure und 4 Thln. Wasser. — Krystallinisch. Schmelzp.: 60°. Unlöslich in Wasser. — Ag.Ä.

Myristin C₁₁H₂₀O, aus Cacaobutter. Schmelzp.: 57,5° (KINGZETT, B. 10, 2243).

Necetinsäure C₁₃H₂₆O₂.

Bildung. Entsteht neben Essigsäure bei der Oxydation von Methyltridecylketon X.O.CH₃ mit Chromsäuregemisch (KRAFFT, B. 12, 1669). — Krystalle. Schmelzp.: 236° bei 100 mm. — Ag.C₁₃H₂₅O₂.

Myristinsäure C₁₄H₂₈O₂.

Vorkommen. An Glycerin gebunden in der Muskatbutter (von Myristica moschata) (UR, A. 37, 155); im Otobafett (von Myristica Otoba) (URICOECHEA, A. 91, 369), kleiner Menge im Cocotalg (GÖRGEY, A. 66, 314); sehr viel im Dikabrod (OUDEMANS, 1860, 322); an Aethyl gebunden im Wallrath (HEINTZ, A. 92, 291). — *Bildung.* Beim Schmelzen von Stearolsäure mit Aetzkali (MARASSE, B. 2, 361). — *Darstellung.* Man verseift Muskatbutter und destillirt die freie Säure im luftverdünnten Raume (KRAFFT, B. 12, 1669). — Krystallblättchen. Schmelzp.: 53,8. Siedep.: 248° bei 100 mm.

Salze. — K.C₁₄H₂₇O₂. Krystallinische Seife (P.). — MgÄ₂ + 3 H₂O. Nadeln (H.). — BaÄ₂. Krystallpulver, sehr wenig löslich in Wasser und Alkohol. — PbÄ₂. Amorphes Pulver (H.). — CuÄ₂ (H.). — AgÄ. Amorphes Pulver.

Myristester C₇H₅.C₁₄H₂₇O₂. — Flüssig, erstarrt in der Kälte. Spec. Gew. = 0,864 im festen Zustande (PLAYFAIR).

Necetinsäure C₁₅H₃₀O₂.

Vorkommen. An Glycerin gebunden im Oele der Samen von Curcas (BOUIS, J. 1854, 462). — Blättchen. Schmelzp.: 55°.

Myristester C₇H₅.C₁₅H₂₉O₂. — Schmelzp.: 21°.

Myristin C₁₅H₃₀O, aus Agaricus integer. *Vorkommen.* Im Schwamme Ag. integer, mit Mannit (THÖRNER, B. 12, 1636). — *Darstellung.* Man kocht den getrockneten Schwamm wiederholt mit Alkohol aus. — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 69,5—70°. Sehr leicht löslich in Aether, Benzol, CS₂, CHCl₃, kochendem Alkohol und Eisessig, schwerer in kaltem Alkohol. — Das Ammoniaksalz krystallisirt in kleinen Blättchen; andere Alkalisalze sind amorph. Die Alkalisalze sind schwer löslich in kaltem Wasser. Alle anderen Salze sind unlösliche flockige Niederschläge. — Das (unreine) Salz schmilzt bei 113,5—114°.

Indecylsäure (Pentadecylsäure) C₁₅H₃₂O₂. *Bildung.* Entsteht, neben Essigsäure, bei der Oxydation von Methyltridecylketon C₁₃H₂₆.CO.CH₃ mit Chromsäuregemisch (KRAFFT, B. 12, 1671). — Erstarrt nach dem Schmelzen zu perlmutterglänzenden Nadeln. Schmelzp.: 51°. Siedep.: 257° bei 100 mm. — Ba(C₁₅H₃₃O₂)₂. — AgÄ. — *Salze.* — Mit Isocetinsäure?

16. Säuren $C_{16}H_{32}O_2$.

1. Palmitinsäure. *Vorkommen.* In den Fetten des Pflanzen- und Thierreichs gemein verbreitet, meist neben Stearin- und Oelsäure. An Glycerin gebunden im (FRÉMY, A. 36, 44), im chinesischen Talg (von *Stillingia sebifera*) (BORCK, J. 185 MASKELYNE, J. 1855, 519), im japanischen Wachs (STHAMER, A. 43, 339). An gebunden im Wallrath (HEINTZ, A. 92, 291), an Myricylalkohol gebunden im Wachs (BRODIE, A. 71, 150), im Menschenfett (HEINTZ, A. 80, 299).... — *Bei* Beim Erhitzen von Aethyl mit Natronkalk auf 270° (DUMAS, STAS, A. 35, 139) Schmelzen von Oelsäure mit Aetzkali, neben Essigsäure (VARRENTRAPP, A. 35, 2). *Darstellung.* Man verseift Palmöl mit Kalilauge und reinigt die Säure durch Umkrystallisiren aus Weingeist. — Man kocht eine Lösung von 10 Thln. gereinigtem Wallrath in 30 Thln. Weingeist mit einer alkoholischen Lösung von 4,5 Thln. Aetzkali längere Zeit, fällt mit $BaCl_2$ heiss und presst den Niederschlag warm aus. Er wird mit Alkohol gewaschen und durch verd. HCl zerlegt. Aus dem Filtrat der Baryumsalze entfernt man den Alkohol durch Destillation und entzieht dem Rückstande durch Aether den Cetylalkohol (HEINTZ). — Palmitinsäure nur wenig Säure mit höherem Kohlenstoffgehalt (Stearinsäure u. a.) beigemengt, genügt es, dieselbe aus Alkohol umzukrystallisiren. Im anderen Falle bereitet man eine gesättigte, alkoholische Lösung der Palmitinsäure und fällt 2—3 mal mit einer etwa der Palmitinsäure betragenden Menge von in Wasser gelöstem Magnesiumacetat. Das Filtrat beim Verdünnen Palmitinsäure, die noch aus Weingeist umkrystallisirt wird (HEINTZ). — *Eigenschaften.* Weisslichgelbe, glänzende Blättchen; Schmelzp.: 62° . Lässt sich zum grössten Theile unzersetzt überdes Siedep.: $339-356^\circ$ (CARNELEY, WILLIAMS, B. 12, 1360); $268,5^\circ$ bei 100 mm (K. B. 12, 1670).

Die palmitinsauren Alkalien (Seifen) lösen sich in Alkohol unzersetzt. Durch Erhitzen werden sie in freies Alkali und niederfallendes saures Salz zerlegt. Die Salze sind meist unlöslich in Wasser, lösen sich aber zum Theil in Alkohol.

Salze: HEINTZ, A. 88, 298. — $NH_4.C_{16}H_{31}O_2.C_{16}H_{32}O_2$. Unlöslich in kaltem Wasser (H. — $Na\bar{A}$. Gallertartig; wird auf Zusatz von Alkohol blätterig (HEINTZ). — $Na\bar{A}.C_{16}H_{31}O_2$. Löslich in Wasser, sehr leicht löslich in heissem Alkohol (CHEVREUL). — $K\bar{A}$ (DUMAS, — $K\bar{A}.C_{16}H_{32}O_2$ (CHEVREUL; SCHWARZ, A. 60, 72). — $Mg\bar{A}_2$. Krystallinischer Niederschlag. Schmelzp.: 120° (H.). — $Ba\bar{A}_2$. Glänzendes Krystallpulver. Zersetzt sich vor dem Sieden (H.). — $Pb\bar{A}_2$. Pulver (H., MASKELYNE; FRÉMY). Schmelzp.: 112° (BORCK). — $Cu\bar{A}$. grünlichblaue, mikroskopische Blättchen (H., MASKELYNE). — $Ag\bar{A}$. Amorpher Niederschlag.

Methylester $CH_3.C_{16}H_{31}O_2$. Krystalle; Schmelzp.: 28° (BERTHELOT, J. 185).

Aethylester $C_2H_5.C_{16}H_{31}O_2$. Lange, flache Nadeln. Schmelzp.: $24,2^\circ$ (HEINTZ).

Isoamylester $C_5H_{11}.C_{16}H_{31}O_2$. Wachsartig. Schmelzp.: 9° (BERTHELOT).

Octylester (aus Ricinusölalkohol) $C_8H_{17}.C_{16}H_{31}O_2$. Schmelzp.: $8,5^\circ$ (HANSEN, 1858, 301).

Cetylester $C_{16}H_{33}.C_{16}H_{31}O_2$. Hauptbestandtheil des Wallrathes. Lässt sich durch wiederholtes Umkrystallisiren isoliren. Schmelzp.: $53,5^\circ$ (HEINTZ, A. 80, 2).

Cerylester $C_{27}H_{55}.C_{16}H_{31}O_2$. Hauptbestandtheil des Mohnwachses. Krystallinisch. Schmelzp.: 79° (HESSE, B. 3, 639).

Myricylester $C_{30}H_{61}.C_{16}H_{31}O_2$. Der in Alkohol unlösliche Theil des Bienenwachses. Federförmige Krystalle. Schmelzp.: 72° (BRODIE, A. 71, 159).

2. Di(normal)heptylessigsäure $CH(C_7H_{15})_2.CO_2H$. *Bildung.* Beim Kochen von Diheptylacetessigäther mit dem 3—4fachen Volumen Kalilauge (von 80—83%). $C(C_7H_{15})_2.CO_2.C_2H_5 + 2KHO = CH(C_7H_{15})_2.CO_2K + CH_3.CO_2K + C_2H_5(OH)$ (JOHNSON, A. 200, 116). — Krystallinisch. Schmelzp.: $26-27^\circ$; Siedep.: $240-250^\circ$ bei 80 mm. Fast unlöslich in Wasser. Aeusserst leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol; färbt sich aus den Lösungsmitteln stets ölig aus. Röthet deutlich Lakmus.

Die Salze der Alkalien verhalten sich wie Seifen; sie lösen sich sehr leicht in Wasser und Alkohol. Die Salze der Erden haben grosse Neigung in basische Salze überzugehen. — $Ba\bar{A}_2$. Haarfeine Nadeln (aus Alkohol). Unlöslich in Wasser. — $Cu\bar{A}$. grünlich, amorpher Niederschlag, der aus der alkoholischen Lösung durch Wasser sich krystallinisch ausscheidet. Schmelzp.: 227° .

Aethylester $C_2H_5.C_{16}H_{33}O_2$. Entsteht direkt beim Kochen von Natriumalkohol mit Heptylacetessigäther und Heptyljodür. — Flüssig. Siedep.: $308,5-311^\circ$.

17. Margarinsäure $C_{17}H_{34}O_2$.

Vorkommen. Im Leichenwachs (EBERT, B. 8, 775). — *Bildung.* Durch Erhitzen von Cyancetyl mit alkoholischem Kali (BECKER, A. 102, 209; HEINTZ, J. 1857, 339). — Krystalle; bei $59,9^\circ$ schmelzend (H.). — $Ba\bar{A}_2$ (B.).

Wahrscheinlich ist mit dieser Säure die Margarinsäure identisch, welche, neben Myristinsäure, bei der Oxydation des Ketons $C_{17}H_{35}CO.CH_3$ mit Chromsäuregemisch entsteht (RAFFT, B. 12, 1672). — Diese Säure schmilzt bei $59,8^\circ$ und siedet bei 277° bei 100 mm. $Ba\bar{A}_2$. — $Ag\bar{A}$.

1. Säuren $C_{18}H_{36}O_2$.

1. Stearinsäure. *Vorkommen.* An Glycerin gebunden in den meisten, besonders in den Fetten (Talg). Je höher der Schmelzpunkt eines Fettes liegt, um so reicher ist es gewöhnlich an Stearinsäure. — *Darstellung.* Man verseift Hammeltalg mit $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ Thl. Aetzalkali, zerlegt die Seife mit HCl und krystallisiert die freien Säuren wiederholt aus Alkohol um (vgl. PEBAL, A. 91, 138). — Noch geeigneter ist die Sheabutter zur Gewinnung von Stearinsäure, da dieselbe neben Tristearin nur Triolein enthält. — Das Stearin der Stearinkerzen besteht fast ausschließlich aus Stearinsäure, gemengt mit Palmitinsäure (und zugesetztem Paraffin). — *Blättchen.* Schmilzt bei $69,2^\circ$ (HEINTZ, A. 92, 295) und erstarrt beim Erkalten großblättrig-krystallinisch. Siedep.: 359 — 383° (CARNELLY, WILLIAMS, B. 12, 1360). Siedep.: 287° bei 100 mm (RAFFT, B. 13, 1417). Löst sich in 40 Thln. kaltem Weingeist (spec. Gew. = 0,74) (CHEVREUL). Bei 23° löst 1 Thl. Benzol 0,22 Thl. und 1 Thl. CS_2 0,3 Thl. Stearinsäure (SCHULZ, J. 1866, 892). — Beim Erhitzen im Wasserstoffstrom geht die Stearinsäure theilweise unzersetzt über; daneben entstehen Stearon $C_{36}H_{70}O$, Kohlenwasserstoffe, Essigsäure CO_2 etc. (HEINTZ, J. 1855, 514).

Beim Erwärmen mit Phosphorsäureanhydrid entsteht ein bei 54 — 60° schmelzender Ester $C_{18}H_{34}O$, der sich nicht in Aetzkali löst.

Die stearinsäuren Salze gleichen denen der Palmitinsäure. Die Salze der Alkalien sind harte Seifen, welche durch viel Wasser in saures Salz und freies Alkali zerlegt werden. Sie lösen sich unzersetzt in heißem Weingeist (CHEVREUL).

Salze: CHEVREUL (GMELIN, Handb. 7, 1528); HEINTZ, A. 84, 299; REDTENBACHER, B. 49. — $NaC_{18}H_{35}O_2$. — $Na\bar{A}.C_{18}H_{35}O_2$. Unlöslich in Wasser (CH.). — $K\bar{A}$. Nadeln. — $CaC_{18}H_{35}O_2$. Blättchen (CH.). — $Mg\bar{A}_2$. Mikroskopische Blättchen (aus Alkohol) (H.). — $Zn\bar{A}_2$. Pulver (CH.). — $Sr\bar{A}_2$ (CH.). — $Ba\bar{A}_2$. Krystallinischer, in kochendem Alkohol unlöslicher Niederschlag (H.). — $Pb\bar{A}_2$. Amorpher Niederschlag. Schmelzp.: 125° (H.). — $Cu\bar{A}_2$. Braun, amorphes Pulver (H.). — $Ag\bar{A}$. Voluminöser, amorpher Niederschlag.

Ethylester $C_2H_5.C_{18}H_{35}O_2$. Schmelzp.: 38° (HANHART, J. 1858, 301).

Aethylester $C_4H_9.C_{18}H_{35}O_2$. Krystallinisch, Schmelzp.: $33,7^\circ$ (HEINTZ), $32,9^\circ$ (PEBAL); nicht unzersetzt bei 224° (DUFFY, A. 88, 292).

Isomylester $C_5H_{11}.C_{18}H_{35}O_2$. Klebrige Masse; Schmelzp.: $25,5^\circ$ (DUFFY), $2,5^\circ$ (HANHART).

Octylester (aus Ricinusöl — Octylalkohol) $C_8H_{17}.C_{18}H_{35}O_2$. Schmelzp.: $-4,5^\circ$ (HANHART).

Octylester $C_{16}H_{33}.C_{18}H_{35}O_2$. Große, wallrathähnliche Blätter. Schmelzp.: 55 — 60° (MILLOT, J. 1858, 419).

Diöctylessigsäure $CH(C_8H_{17})_2.CO_2H$. *Bildung.* Diöctylmalonsäure $C(C_8H_{17})_2(CO_2H)_2$ geht beim Erhitzen in CO_2 und Diöctylessigsäure (CONRAD, BISCHOFF, A. 204, 165).

Kuchen von Diöctylacetessigäther mit 3 Thln. Kali und $\frac{3}{4}$ Thln. Wasser (GUTHRIE, A. 204, 11). — *Warzen* oder *Blättchen* (aus Alkohol). Schmelzp.: $38,5^\circ$; Siedep.: 275° bei 100 mm (G.); siedet unzersetzt oberhalb 300 (B., C.). Ziemlich leicht löslich in absolutem Alkohol.

$Ba(C_8H_{17}O_2)_2$. Nadeln (aus absolutem Alkohol). Wird aus wässrigen Lösungen als flockiger Niederschlag erhalten, der bei längerem Stehen etwas krystallinisch wird (G.). — $Ag\bar{A}$. Dicker Niederschlag; etwas löslich in Alkohol und noch mehr in Aether (G.).

Aethylester $C_4H_9.C_{18}H_{35}O_2$. Flüssig. Siedep.: 275 — 280° bei 100 mm (GUTHRIE).

2. Arachinsäure $C_{20}H_{40}O_2$.

Vorkommen. In der Butter (HEINTZ, P. 90, 146); im Erdnussöl (aus den Früchten von *Arachis hypogaea*; GÖSSMANN, A. 89, 1). Das Fett aus den Fruchtkernen von *Helium lappaceum* (Ostindien) besteht aus Arachinsäureglycerid, gemengt mit sehr wenig Stearinsäureglycerid (OTDEMANS, Z. 1867, 256). — *Bildung.* Beim Schmelzen von Brassicaöl $C_{22}H_{44}O_2$ mit Aetzkali (GOLDSCHMIEDT, J. 1877, 728). — *Darstellung.* Wie bei der Palmitinsäure. — Kleine glänzende Blätter. Schmelzp.: 75° . Die Salze gleichen denen der Stearinsäure.

Salze: SCHEVEN, GÖSSMANN, A. 97, 256. $KC_{20}H_{39}O_2$. Scheidet sich aus der heißen wässrigen Lösung als Gallerte ab, die durch viel Alkohol krystallinisch wird. — $Mg\bar{A}_2$. Feinpulver (aus Alkohol). — $Sr\bar{A}_2$. — $Ba\bar{A}_2$. Krystallpulver, schwer löslich in kochendem Wasser.

Alkohol. — $\text{Cu}\bar{\text{A}}_2$. Blaugrüner Niederschlag. Scheidet sich aus alkoholischer Lösung förmig ab. — $\text{Ag}\bar{\text{A}}$. Amorpher Niederschlag, krystallisirt aus Alkohol in Prismen.

Ester (CALDWELL, A. 101, 97). **Methylester** $\text{CH}_3\cdot\text{C}_{20}\text{H}_{39}\text{O}_2$. Schuppen. Sch 54—54,5°.

Aethylester $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{C}_{20}\text{H}_{39}\text{O}_2$. Zähle Krystallmasse. Schmelzp.: 50°.

Isoamylester $\text{C}_5\text{H}_{11}\cdot\text{C}_{20}\text{H}_{39}\text{O}_2$. Schuppen. Schmelzp.: 44,8—45°.

20. Medullinsäure $\text{C}_{21}\text{H}_{42}\text{O}_2$.

Vorkommen. An Glycerin gebunden im Knochenmarkfett des Ochsen, ne mitin- und Oelsäure (EYLERTS, J. 1860, 325). — Schmilzt bei 72,5°.

21. Behensäure $\text{C}_{22}\text{H}_{44}\text{O}_2$.

Vorkommen. Im Behenöl (aus dem Samen von *Moringa oleifera*) (VÖLCK 64, 342). — Nadeln. Schmelzp.: 73°. — $\text{Na}\cdot\text{C}_{22}\text{H}_{43}\text{O}_2$. Gallerte; wird durch viel krystallinisch. — $\text{Ba}\bar{\text{A}}_2$. — $\text{Pb}\bar{\text{A}}_2$.

Aethylester $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{C}_{22}\text{H}_{43}\text{O}_2$. Krystallinisch. Schmelzp.: 48—49°.

22. Säuren $\text{C}_{24}\text{H}_{48}\text{O}_2$.

1. **Gingkosäure.** *Vorkommen.* Im Fruchtfleisch von *Salisburia adiantifolia* (biloba). — Schmelzp.: 35° (SCHWARZENBACH, J. 1857, 529).

2. **Paraffinsäure.** *Bildung.* Beim Behandeln von Paraffin mit rauchend petersäure (POUCHET, Bl. 23, 111). — Krystallisirt aus Alkohol in Blättchen. Sch 45—47°. Löst sich nicht in Wasser und verflüchtigt sich nicht mit Wasserdampf. Die Alkalisalze sind amorph und zerfließlich.

23. Lignocerinsäure $\text{C}_{24}\text{H}_{48}\text{O}_2$.

Vorkommen. Im Buchenholztheerparaffin (HELL, HERMANN, B. 13, 172). *Darstellung.* Man kocht Rohparaffin einige Stunden lang mit Alkohol (von 90%). B kalten scheidet sich aus dem Alkohol Lignocerinsäure. Der Alkohol wird vom erstarrten kuchen abgegossen und dieser noch einige Mal mit Alkohol ausgekocht. Die ausgesäure krystallisirt man erst aus Alkohol und dann aus Ligroin um (behufs Entfernung beigemengten höheren Alkohols) und führt sie hierauf — durch Behandeln mit Holzgas HCl — in den Methylester um und reinigt diesen durch Destillation. — Oder: Man Säure in Soda, verdunstet die Lösung zur Trockne und behandelt den Rückstand mit und krystallisirt ihn dann aus Alkohol um. — Verfilzte Nadeln (aus Alkohol). Sch 80,5°. Erstarrt nach dem Schmelzen blätterig-krystallinisch. Löslich in Benzol, Alkohol, Ligroin, CHCl_3 , Eisessig.

$\text{Na}\cdot\text{C}_{24}\text{H}_{47}\text{O}_2$ (bei 100°). Pulver. — $\text{K}\bar{\text{A}}$ (bei 100°). Pulver, löst sich in Wasser zur gallerte. — $\text{Pb}\bar{\text{A}}_2$ (bei 100°). Wird (aus alkoholischen Lösungen) als voluminöser Nieders erhalten. Pulver. Schmelzp.: 117°. Wenig löslich in absolutem Alkohol, unlöslich in leicht löslich in siedendem Benzol. — $\text{Cu}\bar{\text{A}}_2$ (bei 100°). Blaugrüner Niederschlag. Kaum in absolutem Alkohol oder Aether; löslich in heißem Benzol. — $\text{Ag}\bar{\text{A}}$. Niederschlag.

Methylester $\text{CH}_3\cdot\text{C}_{24}\text{H}_{47}\text{O}_2$. Fettglänzende, spiefsige Blättchen. Schmelzp bis 57°. Destillirt unzersetzt. Leicht löslich in CHCl_3 und CS_2 , etwas weniger in Benzol, Ligroin, ziemlich schwer in Alkohol (H., H.)

Aethylester $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{C}_{24}\text{H}_{47}\text{O}_2$. Gleicht dem Methylester. Schmelzp.: 55°. Sie zersetzt bei 305—310° bei 15—20 mm. Zerfällt bei der Destillation unter gewöhn Druck größtentheils in Aethylen und Lignocerinsäure und daneben in CO_2 , ein $\text{C}_{17}\text{H}_{34}\text{O}$ (?) und Paraffin.

24. Hyaenasäure $\text{C}_{25}\text{H}_{50}\text{O}_2$.

Vorkommen. An Glycerin gebunden im Fett der Analdrüsentaschen von *I striata*, neben Palmitin- und Oelsäureglycerid (CARIUS, A. 129, 168). — Krystall Schmelzp.: 77—78°. — $\text{Ca}(\text{C}_{25}\text{H}_{49}\text{O}_2)_2$. Krystallpulver; Schmelzp.: 85—90°. — $\text{Pb}\bar{\text{A}}_2$. schlag. Sehr wenig löslich in kochendem absoluten Alkohol und daraus in mikroskopischen sich abscheidend.

25. Cerotinsäure $\text{C}_{27}\text{H}_{54}\text{O}_2$.

Vorkommen. Frei im Bienenwachs (BRODIE, A. 67, 180) und im Carnaui (BÉRARD, Z. 1868, 415); als cerotinsaures Ceryl im chinesischen Wachs (BRODIE). *Bildung.* Bei der Oxydation von Paraffin mit Chromsäure oder verdünnter S

re (GILL, MEUSEL, Z. 1869, 65). Mit rauchender Salpetersäure entsteht keine Cero-
säure (POUCHET, B. 7, 1453). — *Darstellung.* Bienenwachs wird 4—5 mal mit Alkohol
gekocht und die beim Erkalten entstehenden Niederschläge so lange aus Alkohol krystallisiert,
wie bei 70° schmelzen. Dann löst man sie in kochendem Alkohol, fällt mit einer alkoholi-
schen Bleizuckerlösung und kocht das gefällte Bleisalz wiederholt mit Alkohol und dann mit
Aether aus. Man zerlegt das Bleisalz mit Essigsäure und krystallisiert die Säure aus absolutem
Alkohol um. Sie kann dann noch in kochender Kalilauge gelöst und durch BaCl_2 gefällt werden.
Der Niederschlag wird mit Aether gewaschen und durch eine Säure zerlegt (BRODIE). — Kör-
per Krystalle; Schmelzp.: 78°. — $\text{Pb}(\text{C}_{27}\text{H}_{53}\text{O}_2)_2$. — $\text{Ag}\bar{\text{A}}$.

Athylester $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{C}_{27}\text{H}_{53}\text{O}_2$. — Wachsartig; Schmelzp.: 60° (B.).

Carylester $\text{C}_{27}\text{H}_{55}\cdot\text{C}_{27}\text{H}_{53}\text{O}_2$. — Bildet fast den einzigen Bestandtheil des chinesischen
Sees und kann daraus durch Umkrystallisiren aus Alkohol und Benzol rein erhalten
werden. — Im Opiumwachs (HESSE, B. 3, 638). — Schmelzp.: 82° (BRODIE).

Melissinsäure $\text{C}_{20}\text{H}_{40}\text{O}_2$.

Bildung. Beim Erhitzen von Myricylalkohol mit der dreifachen Menge Kalikalk
auf 230° (BRODIE, A. 71, 149; PIEVERLING, A. 183, 353). — Seideglänzende Schuppen;
Schmelzp.: 88,5°. Lässt sich durch wiederholtes Krystallisiren aus Aether in eine bei 91°
schmelzende und eine andere unter 88° schmelzende Säure trennen (SCHALFEJEW, Z. 113).

$\text{Pb}(\text{C}_{20}\text{H}_{40}\text{O}_2)_2$. Amorpher Niederschlag; unlöslich in Alkohol und Aether. Löslich in kochen-
dem Chloroform. Krystallisiert aus Toluol bei gewöhnlicher Temperatur in Nadeln (P.). — $\text{Ag}\bar{\text{A}}$.
Amorpher Niederschlag; schmilzt unter Zersetzung bei 94—95°. Löslich in CHCl_3 und Toluol (P.).

Athylester $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{C}_{20}\text{H}_{40}\text{O}_2$. Schüppchen; Schmelzp.: 73° (P.).

Isomylester $\text{C}_5\text{H}_{11}\cdot\text{C}_{20}\text{H}_{40}\text{O}_2$. Nadeln; Schmelzp.: 69° (P.).

Säure $\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{O}_2$.

Vorkommen. Neben Cerotinsäure im Bienenwachs. Wird von ersterer durch frak-
tionelles Fällen mit Bleizucker getrennt (SCHALFEJEW, B. 9, 278; Z. 8, 96 u. 325).
Krystallisiert; Schmelzp.: 91°.

Theobromsäure $\text{C}_{61}\text{H}_{122}\text{O}_2$.

Vorkommen. In der Cacaobutter (KINGZETT, B. 10, 2243). — Schmelzp.: 72,2°.

Trennung homologer Fettsäuren.

a. Nichtflüchtige Säuren. Man bereitet eine kaltgesättigte alkoholische Lösung
der Säuren und fällt sie partiell durch eine concentrirte wässrige Lösung von Magnesium-
acetat, so dass jedesmal nur etwa $\frac{1}{30}$ der gelösten Säuren gefällt wird. Die ersten
Niederschläge enthalten die kohlenstoffreichste, die letzten die kohlenstoffärmste Säure.
Man kann auch Baryumacetat oder eine alkoholische Lösung von Bleizucker (PEBAL, A.
341) anwenden. Zuletzt setzt man vor dem Fällen der Lösung etwas Ammoniak zu.
Anwendung von Magnesiumacetat werden selten alle Säuren eines Fettes ausgefällt.
Man wendet dann, sobald $\text{Mg}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ keinen Niederschlag mehr giebt, alkoholische
Bleizuckerlösung an. Dieser Niederschlag wird für sich behandelt, indem man zunächst
in Aether Bleisalze der Säuren $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}\text{O}_2$ auszieht.

Die einzelnen Niederschläge werden mit kochender, verdünnter Salzsäure zerlegt, der
Schmelzpunkt der freien Säuren bestimmt und die Säuren von annähernd demselben
Schmelzpunkt wiederholt aus Weingeist umkrystallisiert. Zuweilen bedarf es einer er-
sten, partiellen Fällung.

Eine Säure ist als rein zu betrachten, wenn ihr Schmelzpunkt sich bei weiterem Um-
krystallisiren nicht ändert und wenn bei partieller Fällung mit $\text{Mg}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ aus den
Niederschlägen Säuren mit gleichem Schmelzpunkt resultiren (HEINTZ, J. pr. 66, 1). Ein
Gemisch homologer Säuren zeigt meist einen niedrigen Schmelzpunkt (HEINTZ, A. 92, 295).

Ein Gemisch von

| | | | |
|----------------------|-----------------|--------------|-------|
| 100 Stearinsäure und | 0 Palmitinsäure | schmilzt bei | 69,2° |
| 90 " | 10 " | " " | 67,2° |
| 70 " | 30 " | " " | 62,9° |
| 50 " | 50 " | " " | 59,6° |
| 30 " | 70 " | " " | 55,1° |
| 10 " | 90 " | " " | 60,1° |
| 0 " | 100 " | " " | 62°. |

Dabei erstarren nur die reinen Säuren schuppig-krystallinisch, Gemenge ab deutlich-krystallinisch.

b. Flüchtige Säuren werden durch partielles Neutralisiren getrennt. Man die Säure in zwei gleiche Theile, neutralisirt den einen mit Kali, giebt den andern und destillirt. Hierbei bemächtigt sich die höher siedende Säure vorzugsweise des Ueberwiegts in dem Gemenge die höher siedende Säure, so bleibt dieselbe rein in tortenrückstand. Ist mehr von der flüchtigeren Säure vorhanden, so enthält das Destillat dieselbe in reinem Zustande. Ist in dem Säuregemisch Essigsäure vorhanden, so dieselbe stets als saures Kaliumacetat zurück (LIEBIG, A. 71, 355).

Buttersäure und Isovaleriansäure konnten nach diesem Verfahren nicht getrennt werden (VEIEL, A. 148, 163). — Bei der Destillation eines wässrigen Gemenges von Essigsäure, 4 g Buttersäure und 3 g Capronsäure destillirt (mit den Wasserdämpfen) zuerst die Capronsäure, dann die Buttersäure und zuletzt die Essigsäure über (Fitz, B. 11).

Bei kleinen Mengen Säure ist es bequemer und exakter, die Säuren mit Silbercarbonat fraktionnirt zu sättigen. Man erhält zunächst das Salz der Säure mit höherem Kaliumgehalt (ERLENMEYER, HELL, A. 160, 296).

Fruchtäther.

Die Ester der höheren Fettsäuren besitzen einen Geruch, der auffallend an den Früchte erinnert. Sie dienen daher zur Fabrikation künstlicher Fruchtenessenzen. Das Aroma der Früchte mit diesen Estern übereinstimmt, konnte wegen der ausserordentlich geringen Menge von Riechstoffen in den Früchten bisher nicht festgestellt werden.

Apfeläther: 1 Thl. Isovaleriansäureisoamylester und 6—8 Thle. Weingeist.

Ananasäther: Buttersäureäthylester in 8—10 Thln. Weingeist gelöst.

Aprikosenäther: Buttersäureisoamylester und Isoamylalkohol.

Birnenäther: 15 Thle. Essigsäureisoamylester, 1,5 Thl. Essigäther und 100—120 Thle. Weingeist.

Erdbeeräther: Essig- und Buttersäureäthylester, Essigsäureisoamylester.

Kirschenäther: Essig- und Benzoësäureäthylester.

Maulbeeräther: Korksäureäthylester.

Melonenessenz: Sebacylsäureäthylester in Weingeist gelöst (WAGNER).

Quittenäther: Pelargonsäureäthylester (KLETZINSKY, WAGNER, *Jahresber. d. Technol.* 1866, 305).

Cognacessenz: Essigäther und Salpetrigäther, meist gemischt mit Weinfuselöl.

Rumessenz: Ameisensäureäthylester gemengt mit anderen Estern und gefärbt mit braunem Zucker.

Weinfuselöl (Drusenöl, Oenanthäther) wird durch Destillation von Weinhefe mit Wasser und $\frac{1}{2}$ Procent Schwefelsäure bereitet. Der Geruch desselben ist im concentrirten Zustande unangenehm, betäubend. Es wird zur Fabrikation von Cognacessenz und Kunstwein verwendet, da es den specifischen Weingeruch (nicht zu verwechseln mit dem Bouquet der Weine) vermittelt. Seine Bestandtheile sind wesentlich Caprinsäure, Caprylsäure und sehr wenig Buttersäure, theils frei, zumeist aber an Isoamylalkohol theilweise an Aethylalkohol gebunden (FISCHER, A. 118, 307; GRIMM, A. 157, 264).

Das Fuselöl des aus Weintreibern bereiteten Branntweins hält Propylalkohol (CHANCEL, J. 1853, 503), Hexylalkohol (FAGET, A. 88, 325) und höhere Homologe.

Das Fuselöl des Kartoffelbranntweins ist wesentlich Isoamylalkohol (DUBROVSKY, A. 13, 80). WÜRTZ (A. 85, 197) wies darin Isobutylalkohol nach und JOHNSON (J. 445) Caprinsäure. Das Fuselöl des Getreidebranntweins ist dem des Kartoffelbranntweins sehr ähnlich, nur ist der Isoamylalkohol noch mehr überwiegend. (Vgl. übrigens KLEIN, A. 41, 53; MULDER, *Berzt. Jahresb.* 23, 456). WETHERILL (J. 1853, 441) konnte Essigsäure und Caprylsäure, aber keinen Isobutylalkohol nachweisen.

Runkelrübenfuselöl enthält, ausser Isoamylalkohol, Isobutylalkohol (WÜRTZ, J. 93, 107), aber keine höheren Homologen (PERROT, A. 105, 64). An Säuren sind folgende aufgefunden: Capron-, Capryl-, Caprinsäure (MÜLLER, J. 1852, 498; FEHLING, J. 441) und Pelargonsäure (PERROT).

Das Fuselöl der schottischen Brennereien enthält Isoamylalkohol, caprinsäure und wenig caprylsaures Isoamyl (ROWNEY, J. 1851, 442; 1852, 499).

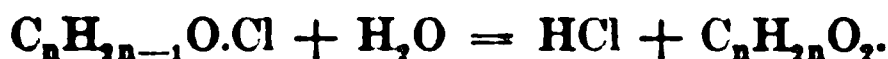
Fuselöl aus Krappwurzelweingeist fand JEANJEAN (A. 101, 94) Isoamyl- einen bei 160° siedenden Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{18}$ und Links-Borneol $C_{10}H_{18}O$ (ROST, A. 105, 67).

verdient bemerkt zu werden, dass die gewöhnlichen Fuselöle stets mehr oder Weingeist enthalten.

XVI. Säurechloride

$C_nH_{2n-1}O.Cl$ (GERHARDT, A. 87, 63).

Setzt man in den Säuren das Hydroxyl der Carboxylgruppe durch Chlor, so entstehen Säurechloride. Sie entsprechen den analogen Verbindungen (NO_2Cl , SO_2Cl_2 , $POCl_3$) in der organischen Chemie. Man kann sie als gemischte Anhydride betrachten, entstanden durch Reinigung der Säuren mit Chlorwasserstoff unter Abscheidung von Wasser. Durch Erhitzen und noch leichter durch Alkalien werden die Säurechloride in HCl und die organische Säure zerlegt:



Man kann Säurechloride nicht durch bloßes Behandeln der Säuren mit Salzsäure darstellen. Das frei werdende Wasser würde das gebildete Chlorid sofort wieder zersetzen. Hemmt man aber die Wirkung des Wassers, etwa durch hinzugefügtes Phosphor- anhydrid (FRIEDEL, Z. 1869, 489; vgl. BEKETOW, A. 109, 256), so lassen sich Säurechloride und HCl (selbst bei 0° DEMOLE, B. 10, 1790) Säurechloride darstellen. Auf diese Weise erklärt sich auch die Bildung zusammengesetzter Aether beim Sättigen der Säuren in einem Alkohol mit Salzsäuregas. Es entsteht zunächst ein Säure- chlorid (S. 104):



Alkohol eher zersetzt wird als durch Wasser:



Säurechloride sind nämlich in Wasser schwer- oder unlöslich. Das Wasser wirkt sehr langsam ein. In Alkoholen lösen sich aber die Chloride sehr leicht, und deswegen wirken Alkohole auf sie viel rascher ein als Wasser.

Darstellung der Säurechloride erfolgt allgemein durch Behandeln der Säuren mit trocknen Salzen mit PCl_5 .



Das entstandene Chlorid einen ähnlichen Siedepunkt wie das gleichzeitig gebildete Phosphorylchlorid, so wendet man zweckmäßiger Phosphorchlorür PCl_5 an (BÉCHAMP, Z. 184):



Unter der Einwirkung von $POCl_3$ auf Salze entstehen ebenfalls Chloride. Die Reaktion nach der Gleichung (GEUTHER, A. 123, 113):



Um zu diesem Zweck nicht erst Phosphoroxychlorid darzustellen. Man mischt eine molekulare Säure und PCl_5 , entfernt durch Erwärmen die gebildete Salzsäure und fügt 2 Mol. des trocknen (Natrium-)Salzes hinzu. — Phosphoroxychlorid wirkt auf die freien Säuren ein, unter Bildung von Chlorid (KANNONIKOW, B. 7, 1650). Säurechloride sind meist flüchtige, spezifisch schwere, in Wasser unlösliche Flüssigkeiten mit niedrigeren Siedepunkten als die zugehörigen Säuren. Sie sind sehr reaktionsfähig bei der Einwirkung von Alkoholen (s. oben) entstehen zusammengesetzte Aether. Sie wirken lebhaft ein unter Bildung von Säureamiden. Mit Alkalisalzen organisieren sie Säureanhydride. Zinkalkyle liefern, je nach der Art der Einwirkung, tertiäre Alkohole oder Ketone (PAWLOW, Z. 8, 291; A. 188, 104). Chlor wirkt bei Gegenwart von Jod viel leichter substituierend ein, als auf Säuren (JAZUKOWITZSCH, Z. 184). Behandelt man das Gemenge einer Säure und ihres Chlorides mit Natrium, so wird das Chlorid zu Alkohol reducirt. Auf diese Weise (LINNEMANN, A. 184) können Säuren leicht wieder in den ihnen entsprechenden Alkohol übergeführt werden (BAEYER, B. 2, 98).

Chlorid, Bromid u. s. w. der Ameisensäure existieren nicht.

Essigsäurechlorid, Chloracetyl $C_2H_3O.Cl = CH_3.CO.Cl$. *Darstellung.* Man gießt 6 Thle. PCl_5 zu 9 Thln. Eisessig, erwärmt gelinde, bis alle Salzsäure ausgetrieben ist, entfernt aus dem Wasserbade. — Erstickend riechende Flüssigkeit; raucht an der Luft. $d_4^{20} = 1,13773$ bei 0° (gegen Wasser von 4°) (THORPE, Soc.

37, 188). Siedep.: 51—52° bei 720 mm; spec. Gew. = 1,1051 bei 20° (gegen Wasser (BRÜHL, A. 203, 14). — PCl_5 wirkt bei 190° leicht ein unter Bildung von gechl. Chloracetyl $\text{CH}_3\text{Cl.COCl}$ (SAMOSADSKY, Z. 1870, 105), CCl_3COCl , $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ und (HÜBNER, A. 120, 330). — Zink wirkt reducirend, indem sich Acetylid $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{O}_4$ das aus Chloroform in rothen Blättchen krystallisirt (TOMMASI, QUESNEVILLE, J. 534). — $\text{TiCl}_4 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OCl}$. Gelbe Oktaeder. Schmelzp.: 25—30°. Raucht an der Luft; wird Wasser zersetzt. Zerfällt bei der Destillation in seine Bestandtheile. Löslich in CS_2 (BER BL. 33, 403).

2. Propionsäurechlorid, Chlorpropionyl $\text{C}_3\text{H}_5\text{O.Cl} = \text{C}_2\text{H}_5\text{CO.Cl}$. Siedep. (SESTINI, Bl. 11, 470); 77,8—78,3° (bei 723,7 mm); spec. Gew. = 1,0646 bei 20° Wasser von 4° (BRÜHL, A. 203, 14).

3. Buttersäurechlorid $\text{C}_4\text{H}_7\text{OCl}$. Normalbutyrylchlorid $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COCl}$. Siedep. 100—101,5° (LINNEMANN, A. 161, 179). Spec. Gew. = 1,0277 bei 20° (gegen Wasser von 4°) (BRÜHL, A. 203, 19). Mit Natriumamalgam erhält man daraus Dibutyryl $\text{C} = (\text{C}_4\text{H}_7\text{O})_2$.

Isobutyrylchlorid $(\text{CH}_3)_2\text{CH.COCl}$. Siedep.: 92° (MARKOWNIKOW, Z. 1866, 186). Spec. Gew. = 1,0174 bei 20° (gegen Wasser von 4°) (BRÜHL, A. 203, 20).

4. Valeriansäurechloride $\text{C}_5\text{H}_9\text{OCl}$. 1. Isovalerylchlorid $(\text{CH}_3)_2\text{CH.CH}_2\text{COCl}$. Siedep.: 113,5—114,5° bei 725,7 mm. Spec. Gew. = 0,9887 bei 20° (gegen Wasser von 4°) (BRÜHL, A. 203, 24). Spec. Gew. = 1,005 bei 6° (BÉCHAMP, J. 1856, 429).

2. Trimethylelessigsäurechlorid $(\text{CH}_3)_3\text{C.COCl}$. Siedep.: 105—106° (BUTLER, J. 1856, 429).

5. Capronsäurechloride $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O.Cl}$. 1. Normalcapronylchlorid $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{COCl}$. Siedep.: 136—140° (BÉCHAMP, A. 130, 364).

2. Dimethyläthylelessigsäurechlorid $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{COCl}$. Siedep. (WYSCHNEGRADSKY, A. 178, 105; Z. 7, 228).

6. Pelargonsäurechlorid $\text{C}_9\text{H}_{17}\text{O.Cl}$. Siedep.: 220° (CAHOUS, J. 1850, 402).

7. Caprinsäurechlorid $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{O.Cl}$. Siedep.: 200—220° (GRIMM, A. 157, 272).

8. Palmitinsäurechlorid $\text{C}_{16}\text{H}_{31}\text{O.Cl}$. Bräunliche, bei 50° schmelzende Masse (VILH. B. 9, 1932).

9. Arachinsäurechlorid $\text{C}_{20}\text{H}_{39}\text{O.Cl}$. Schuppen (aus Aether). Schmelzp.: 66°. Sehr unbeständig (TASSINARI, B. 11, 2031).

10. Lignocerinsäurechlorid $\text{C}_{24}\text{H}_{47}\text{O.Cl}$. Gelbliche Blätter (aus Aether). Schmelzp.: 48—50°. Sehr leicht löslich in Aether und Ligroin (HELL, HERMANN, B. 13, 17).

XVII. Säurebromide



Darstellung und Verhalten genau wie bei den Chloriden.

1. Essigsäurebromid, Bromacetyl $\text{C}_2\text{H}_3\text{O.Br}$. *Darstellung.* 33 Thle. rother Phosphor werden mit 90 Thln. Eisessig übergossen und 240 Thle. Brom zugetröpfelt (GAL, A. 12). Nach HANRIOT (A. ch. [5] 17, 83) nimmt man 1 Thl. Phosphor, 15 Thle. Essigsäure, 40 Thle. Brom. — Siedep. 81° (RITTER, A. 95, 208). Beim Erhitzen mit Brom entstehen die Bromide der gebromten Essigsäuren (GAL.). — Verhalten gegen Natrium (URECH, B. 13, 1658).

2. Propionsäurebromid $\text{C}_3\text{H}_5\text{O.Br}$. Siedep.: 96—98°; spec. Gew. = 1,465 bei 20° (SESTINI, Bl. 11, 468).

3. Normalbutyrylbromid $\text{C}_4\text{H}_7\text{O.Br}$. Siedep.: 128° (BERTHELOT, J. 1857, 344).

4. Isovalerylbromid $(\text{CH}_3)_2\text{CH.CH}_2\text{COBr}$. Siedep.: 143° (SESTINI).

XVIII. Säurejodide



Bildung. Durch Destillation der wasserfreien Alkalisalze mit Jodphosphor (CAHOURS, A. 104, 111). Verhalten wie bei den Chloriden.

1. Essigsäurejodid, Jodacetyl $\text{C}_2\text{H}_3\text{O.J}$. *Darstellung.* 1 Thl. Phosphor wird mit 3 3/4 Thln. Essigsäureanhydrid übergossen und dann werden allmählich 5 Thle. Jod zugesetzt.

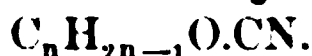
Flüssigkeit von erstickendem Geruch; raucht stark an der Luft. Siedep.: 108°; $d_{17} = 1,08$ bei 17° (GUTHRIE, A. 103, 335).

Propionsäurejodid $C_3H_7O_2J$. Siedep.: 127—128° (SESTINI, Bl. 11, 469).

Normalbutyryljodid $C_4H_9O_2J$. Siedep.: 146—148° (CAHOUS).

Isovaleryljodid $(CH_3)_2CHCH_2COJ$. Siedep.: 168° (CAHOUS).

XIX. Säurecyanide



Man erhält die Cyanide durch Erhitzen der Säurechloride mit Cyansilber bei 100° in geschmolzenen Rohr. Es sind Flüssigkeiten, welche durch Wasser langsam in Säure und Cy gespalten werden (HÜBNER, A. 120, 334; 124, 315).

Acetylcyanid $C_2H_3O.CN$. Siedep.: 93°. Geht bei vorsichtigem Behandeln mit Salzen in Brenztraubensäure $C_3H_4O_3$ über. Bei längerem Aufbewahren oder beim Behandeln mit festem Aetzkali oder Natrium geht es in das polymere Diacetylcyanid $(CN)_4$ über. Dieses krystallisiert, schmilzt bei 69° und siedet bei 208—209°. Dampfdruck = 4,9 — 5,0 (ber. = 4,8). Beim Kochen mit Schwefelsäure oder Kali zerfällt es vollständig in Blausäure und Essigsäure.

Isovalerylcyanid $(CH_3)_2CHCH_2CO.CN$. Siedep.: 145—150°. Zerfällt durch Zink in verdünnte Schwefelsäure in Blausäure und Isovaleriansäure (HÜBNER, A. 131, 74).

XX. Säurerhodanide



Acetylrhodanid $C_2H_3O.S.CN$. — *Bildung*. Aus Chloracetyl und Rhodanblei.

132—133° siedende Flüssigkeit. Spec. Gew. = 1,151 bei 16°. Riecht äußerst unangenehm. Zerfällt mit Wasser in Essigsäure und Rhodanwasserstoff. Verdünnte Säuren bewirken dieselbe Spaltung und außerdem Bildung von Persulfocyanssäure, CS_2 und COS . Cyd wirkt heftig ein: man erhält Acetonitril, CO_2 und Ag_2S . Verbindet sich in wässriger Lösung mit Ammoniakgas zu einem nicht flüchtigen, in Wasser sehr leicht löslichen Oel, das mit Eisenchlorid sich blutroth färbt (MIQUEL, A. ch. [5] 11, 295).

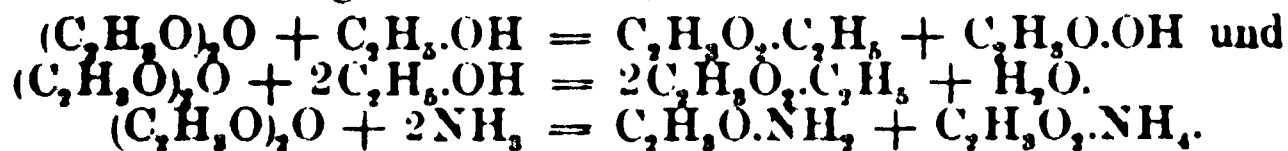
Butyrylrhodanid $C_4H_7O.S.CN$. Siedet, unter Zersetzung, bei 180° (MIQUEL).

XXI. Säureanhydride



Die Anhydride unterscheiden sich von den Säuren durch die Elemente des Wassers, können aus Säuren durch wasserentziehende Mittel (P_2O_5) nur geringe Mengen angebildet werden. Die Anhydride entstehen aber sehr leicht bei der Einwirkung der Säurechloride auf Alkalisalze der Säuren. $C_nH_{2n-1}O.Cl + C_nH_{2n-1}O.ONa = (C_nH_{2n-1}O)_2O + NaCl$ (GERHARDT, A. 87, 149). Die Darstellung fällt daher zuweilen mit der der Säurechloride zusammen. Gewinnt man nämlich Letztere unter Anwendung von Alkalisalzen, so braucht nur für den vorliegenden Zweck die doppelte Menge an Alkali genommen zu werden. $POCl_3 + 4C_nH_{2n-1}O_2Na = 2(C_nH_{2n-1}O)_2O + NaPO_3 + 3NaCl$. — Durch Erwärmen der Säurechloride mit Säuren lassen sich ebenfalls sehr leicht flüchtige Säureanhydride darstellen (LINNEMANN, A. 161, 179).

Die Anhydride sind flüchtige Flüssigkeiten, schwerer als Wasser und von höherem Siedepunkt als die zugehörigen Säuren. Ihr Verhalten entspricht ganz dem der Säurechloride. Durch Wasser gehen sie langsam, rascher durch Alkalien, in Säuren über. Mit Aether bilden sie zusammengesetzte Aether, mit Ammoniak Säureamide.



Durch Natriumamalgam werden die Anhydride zu Alkohole reducirt (LINNEMANN, A. 161, 249). Die Anhydride verbinden sich mit wasserfreien Oxyden (CaO , BaO , PbO), beim Erhitzen über 100° zu Salzen. Buttersäureanhydrid liefert bei mehrtägigem Erhitzen mit Aether ($C_2H_5_2O$) auf 100° etwas Buttersäureester (J. BÉCHAMP, A. ch. [5] 11, 295).

Wirken Säurechloride auf die Salze einer anderen Säure ein, so entstehen gemischte Anhydride. Besonders leicht gelingt dies mit dem Chlorid der Benzoësäure $C_7H_5O_2Cl$ (Chlorbenzoyl). Die gemischten Anhydride dieser Säure zerfallen sämtlich bei der Destillation: $2C_7H_5O.O.C_7H_5O = (C_7H_5O)_2O + (C_7H_5O)_2O$. Da nun das Anhydrid der Benzoësäure nicht flüchtig ist, so ergibt sich aus dieser Reaktion folgendes Verfahren zur Darstellung einfacher Säureanhydride: man destilliert ein Alkalisalz der Säure mit Chlorbenzoyl: $2C_7H_5O_2Na + 2C_7H_5O.Cl = (C_7H_5O)_2O + (C_7H_5O)_2O + 2NaCl$ (GERHARDT).

1. Ameisensäureanhydrid $(CHO)_2O$ existiert nicht. Chlorbenzoyl wirkt auf Natriumformiat nach der Gleichung $CHO_2Na + C_7H_5OCl = CO + C_7H_5O.OH + NaCl$ (GERHARDT).

2. Essigsäureanhydrid $C_4H_6O_3 = (C_2H_3O)_2O$. *Bildung.* Entsteht in sehr grosser Menge bei der Einwirkung von P_2O_5 auf Essigsäure (GAL, ETARD, B. 9, 444). Aus Chloracetyl und BaO bei 100° (GAL). Beim Erhitzen von Bleiacetat mit Schwefelkohlenstoff bei 165° (BROUGHTON, Z. 1865, 306). $2Pb(C_2H_3O_2)_2 + CS_2 = 2(C_2H_3O)_2O + 2PbS$. — *Darstellung.* Man tropft 1 Mol. $POCl_3$ auf 4 Mol. Natriumacetat und destilliert (GAL). — Man destilliert 1 Mol. $C_2H_3O_2Na$ mit 1 Mol. Chloracetyl. — Man digeriert gleiche Mengen Essigsäure und Chloracetyl (KANONNIKOW, SAYTZEW, A. 185, 192). — Stark nach Essigsäure riechende Flüssigkeit. Siedep.: $137,9^\circ$ (cor.); spec. Gew. = 1,0969 bei 0° ; = 1,0715, 2° (KOPP, A. 94, 293). — Salzsäuregas wirkt bei 100° lebhaft ein, indem Essigsäure und Chloracetyl entstehen (GAL, A. ch. [3] 66, 187). $(C_2H_3O)_2O + HCl = C_2H_3O.OH + C_2H_3O.Cl$. Chlor und Brom wirken bei 100° ebenfalls leicht ein nach der Gleichung $(C_2H_3O)_2O + Cl_2 = CH_3Cl.CO_2H + C_2H_3O.Cl$ (GAL). Verhalten gegen Brom: URECH, 1687. — Giebt beim Glühen mit Zinkstaub Aceton (JAHN, M. 1, 696). — PCl_5 erzeugt Chloracetyl (RITTER, A. 95, 208): $(C_2H_3O)_2O + PCl_5 = 2C_2H_3O.Cl + POCl_3$. — Gepulvertes Chlorzink wirkt bei 100° ein unter Bildung von Essigsäure und einem braunen Festkörper $(C_4H_5O)_x$ (BAUER, J. 1861, 358). — Zerfällt beim Erhitzen mit (festem) Chlorzinkminium unter Abscheidung von Chloracetyl: $3(C_2H_3O)_2O + AlCl_3 = 3C_2H_3O.Cl + Al(C_2H_3O_2)_3$ (ADRIANOWSKY, Z. 11, 116).

Verbindungen. $(C_2H_3O)_2O.2C_2H_3O_2K$. Entsteht beim Auflösen von trockenem Natriumacetat in Essigsäureanhydrid bei 100° . — Nadeln. Zerfällt beim Erhitzen in Anhydrid und Natriumacetat (GERHARDT). — $SnO_2.2(C_2H_3O)_2O$. Entsteht beim Erhitzen von getrockneter Metastannsäure mit Essigsäureanhydrid auf 165° . — Lange Nadeln. Beim Waschen mit Aether hinterbleibt eine Verbindung $SnO_2.(C_2H_3O)_2O$ (LAURENCE, J. 1872, 492).

Gemischte Anhydride. Unterchlorig-Essigsäureanhydrid (essigsäurechlor) $CH_3.CO.OCl$ (SCHÜTZENBERGER, A. 120, 113; J. 1862, 240). — *Bildung.* Essigsäureanhydrid und Unterchlorigsäureanhydrid verbinden sich bei 0° zu einer nur bei Kälte und im Dunkeln beständigen Flüssigkeit: $(C_2H_3O)_2O + Cl_2O = 2C_2H_3O.OCl$. — Spaltet die Verbindung sofort in Essigsäure und $HClO$. Bei gewöhnlicher Temperatur und im Lichte zersetzt sie sich allmählich und bei 100° explosionsartig in Essigsäureanhydrid, Chlor und Sauerstoff. Metalle (Hg, Zn) wirken ein unter Bildung von Chloracetaten. Verbindet sich direkt mit Aethylen zu essigsalzsaurem Glykol. Durch Brom und Jod wird Chlor ausgeschieden, indem Unterbromig-Essigsäureanhydrid u. s. w. entsteht (ARONHEIM, B. 12, 26) vermochte diese Verbindung, ebenso das „essigsäure Jod“ zu erhalten.

Unterjodig-Essigsäureanhydrid (essigsäures Jod) $C_2H_3O_2J$ bildet sich bei der Einwirkung von Chlorjod auf trocknes Natriumacetat, lässt sich aber nicht isolieren. Man lässt Cl_2O in ein Gemenge von Essigsäureanhydrid und Jod, so scheiden sich gelbe Nadeln $J(C_2H_3O_2)_2.Cl$ aus. Diese sind eine Verbindung von essigsäurechlor und Jod $(C_2H_3O_2.Cl + C_2H_3O_2.J)$, welche durch Wasser sofort in Essigsäure, Chlorjod, HCl und HJO_3 gespalten wird. Beim Erhitzen dieser Verbindung mit Essigsäureanhydrid auf 100° tritt Zersetzung in Jodessigsäure, Chloracetyl, Methylenchlorid und CO_2 ein (SCHÜTZENBERGER, Z. 1868, 482, 590).

Aus $(C_2H_3O)_2O$, Jod und mehr Cl_2O erhält man farblose Prismen von $(C_2H_3O)_2O.C_2H_3O_2J$. Dieser Körper zerfließt rasch an der Luft unter Jodausscheidung. Bei $100-140^\circ$ explodiert er. Kupfer spaltet ihn in Acetat und Jodkupfer. — Aldehyd ist das Produkt der Einwirkung von Cl_2O auf das Gemisch von Essigsäureanhydrid und Jod. Es steht die Säure $C_6H_5ClO_6$.

Cyansäure-Essigsäureanhydrid (essigsäures Cyan) $C_2H_3O_2.CN$. Die wahrscheinlich polymere Form dieser Verbindung entsteht als pulverige Masse beim Zusammenbringen von Silbercyanat mit Chloracetyl. Bei der Destillation derselben erhält man ein bei $80-85^\circ$ siedendes Gemenge von flüssigem, essigsäurem Cyan und Aceton. $CH_3.CO_2CN = CH_3.CN + CO_2$. Wasser zerlegt diese Flüssigkeit in CO_2 und Aceton. $CH_3.CO_2CN + H_2O = CH_3.CO.NH_2 + CO_2$ (SCHÜTZENBERGER, A. 123, 271).

weßlig-Essigsäureanhydrid $(C_2H_3O)_2SO_2$ (TOMMASI, B. 7, 826.). *Bildung.* Chloracetyl und Bleisulfit. — Stark riechende Flüssigkeit; wird durch Wasser in re und SO_2 gespalten.

Acetylpyrophosphorige Säure $P_2H_2(C_2H_3O)_4 + 2H_2O$ (MENSCHUTKIN, A. 133, 134). *Bildung.* Gleiche Moleküle Chloracetyl und phosphorige Säure werden 50 Stunden auf 120° erhitzt. — Krystallinische Masse, die bei 100° das Krystallwasser verliert; in höherer Temperatur sich, ohne zu schmelzen, zersetzt. Zweibasische Säure. $H(C_2H_3O)_2O_5 + 2\frac{1}{2}H_2O$, in Wasser sehr lösliche, schief-rhombische Krystalle. — $H_2O(C_2H_3O)_2$. Niederschlag. — $PbP_2H(C_2H_3O)_4$. Weißer Niederschlag.

Acetylpyrophosphorsaures Baryum $BaP_2H(C_2H_3O)_4 + 2H_2O$ erhält man als Nadeln, in Wasser unlöslichen, in verdünnten Säuren schwer löslichen Niederschlag durch Vermischen einer Lösung von acetylpyrophosphorigsaurem Baryum mit verdünnter HCl . Durch Kochen mit Alkalien oder Säuren zerfällt in BaO und H_2O .

Acetylpyrophosphorsäure nur sehr schwer in Phosphorsäure übergeführt, sehr schwer beim Schmelzen mit KHO oder Na_2CO_3 (MENSCHUTKIN, A. 136, 254).

Acetylphosphorsäure $PH_2(C_2H_3O)_2O_5$. *Bildung.* Aus Chloracetyl und Silberphosphat (CARIUS, KÄMMERER, A. 131, 170). — Zähflüssigkeit; zerfällt beim Kochen in Essigsäure und H_3PO_4 . — $CaPH(C_2H_3O)_2O_5 + 2H_2O$. Nadeln, leicht löslich in Wasser. Das Bleisalz wird durch Fällung erhalten.

Acetylphosphorsäureanhydrid $Si(C_2H_3O)_2O_5$ (FRIEDEL, LADENBURG, A. 145, 174). *Bildung.* Durch Erhitzen von Essigsäureanhydrid mit Chlorsilicium. — Krystallinische Masse, die rasch Wasser an und zersetzt sich mit Wasser heftig in Essigsäure und Kieselerde. Schmelzp.: 110° ; Siedep.: 148° bei 5–6 mm. Unter gewöhnlichem Druck zerfällt der Körper bei 160 – 170° in $(C_2H_3O)_2O$ und SiO_2 . Alkohol zerlegt ihn in Essigsäure und Kieselerde, Ammoniakgas in Acetamid und Kieselerde.

Acetylphosphorsäure-Triäthyläther $Si(OC_2H_5)_3(C_2H_3O)_2$. *Bildung.* Aus Kieselsäure-Triäthyläther und Essigsäureanhydrid bei 180° (FRIEDEL, CRAFTS, J. 1866, 491). Flüssig; Siedep.: 170° .

Stabilität des Essigsäureanhydrids gegen As_2O_3 , B_2O_3 : SCHÜTZENBERGER, J. 1862, 248; gegen $TiCl_4$: FRIEDEL, LADENBURG, A. 145, 178; gegen $TiCl_4$, $SnCl_4$, $SbCl_5$: FRIEDEL, B. 33, 253; gegen $NaHSO_3$: LOIR, B. 32, 177.

Capionsäureanhydrid $C_6H_{10}O_3 = (C_3H_5O)_2O$. Siedep.: 165° (LIMPRICHT, USLAR, Z. 1866, 168–169°; spec. Gew. = 1,0169 bei 15° (PERKIN, J. 1875, 520).

Buttersäureanhydrid $C_4H_8O_3 = (C_2H_4O)_2O$. 1. Normalbuttersäure. *Darstellung.* Aus Chlorbutyryl und Buttersäure. — Siedep.: 191 – 193° (LINNEMANN); spec. Gew. 0,978 bei $12,5^\circ$ (GERHARDT).

Acetyl-Buttersäureanhydrid. Unterchlorig-Buttersäureanhydrid $C_4H_7CO_2Cl$. — *Bildung.* Aus Cl_2O und Buttersäureanhydrid (SCHÜTZENBERGER, J. 1862, 248). — Gelbes Öl, das mit Jod in Cl und buttersaures Jod $(C_4H_7O)_2O_2J$, das auch aus ClJ und Buttersäureanhydrid entsteht und in Nadeln krystallisiert.

Buttersäureanhydrid. Siedep.: 180 – 181° (MARKOWNIKOW, Z. 1866, 501).

Capriansäureanhydrid $C_{10}H_{18}O_3 = (C_5H_9O)_2O$. 1. Säure aus Fuselöl. Siedep.: 100 – 102° (CHIOZZA, A. 84, 107). — 2. Aus Trimethylessigsäure. Siedep.: 190° (BUTLEROW).

Capronsäureanhydrid $C_{12}H_{22}O_3 = (C_6H_{11}O)_2O$. Flüssig (CHIOZZA, A. 86, 259).

Caprinsäureanhydrid $C_{14}H_{26}O_3 = (C_7H_{13}O)_2O$. Siedep.: 268 – 271° ; spec. Gew. bei 21° (MEHLIS, A. 185, 371; vgl. MALERBA, A. 91, 102).

Caprylsäureanhydrid $C_{16}H_{30}O_3 = (C_8H_{15}O)_2O$. Siedep.: 280 – 290° (CHIOZZA, A. 87, 260).

Caplargonsäureanhydrid $C_{18}H_{34}O_3 = (C_9H_{17}O)_2O$. Öl, leichter als Wasser, erstarrt bei $+5^\circ$ (CHIOZZA, A. 85, 231).

Caplinitinsäureanhydrid $C_{22}H_{42}O_3 = (C_{11}H_{21}O)_2O$. Schmelzp.: 64° (VILLIER, B. 1862, 248).

Acetyl-Arachinsäureanhydrid $C_{22}H_{42}O_3 = C_2H_5O.O.C_{20}H_{39}O$. Schuppen (aus Acetyl-Arachinsäure). Schmelzp.: 60° (TASSINARI, B. 11, 2031).

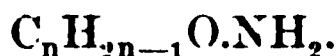
Capryl-Arachinsäureanhydrid $C_{25}H_{48}O_3 = C_8H_{17}O.O.C_{17}H_{33}O$. Schmelzp.: 68° (TASSINARI, B. 11, 2031).

XXII. Superoxyde der Säuren

Beim Behandeln von Baryumsuperoxyd mit Säureanhydriden entstehen wenig ständige Superoxyde organischer Säuren: $2(C_2H_3O)_2O + BaO_2 = (C_2H_3O)_2O_2 + Ba(C_2H_3O)_2$. Wie ihre Bildung, so entspricht auch ihr Verhalten dem des Wasserstoffsuperoxydes. sind ölige Körper, die sich beim Erhitzen unter Explosion zersetzen (BRODIE, J. 1863, 31).

1. Acetylsuperoxyd $(C_2H_3O)_2O_2$. *Darstellung.* BaO_2 wird in eine Lösung von $(C_2H_3O)_2O$ in Aether eingetragen. — Klebrige Flüssigkeit, zersetzt sich rasch an der Luft. Bei Indigolösung, scheidet aus HJ Jod ab, oxydirt Manganoxdulhydrat, reducirt aber nie CrO_3 oder $HMnO_4$.

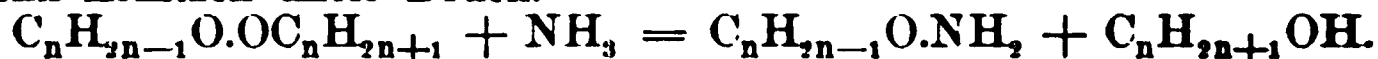
2. Butyrylsuperoxyd $(C_4H_7O)_2O_2$ und **Isovalerylsuperoxyd** $(C_5H_9O)_2O_2$ sind Wasser wenig lösliche Oele.

XXIII. Säureamide

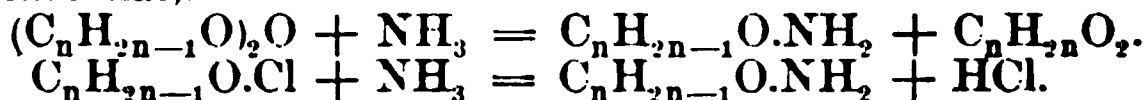
Als Säureamide bezeichnet man Derivate, gebildet durch Austausch des Wasserstoff (OH) in der Carboxylgruppe gegen Amid (NH_2). Von den Ammoniaksalzen unterscheiden sich die Amide durch ein Minus von H_2O . Sie entstehen aus diesen Salzen durch bloße Wasserentziehung (trockne Destillation) und gehen beim Kochen mit Säuren oder Alkalien leicht wieder in die Ammoniaksalze über. Ebenso beim Erhitzen mit Wasser im zugeschmolzenen Rohr:



Die Amide entstehen ferner bei der Einwirkung von Ammoniak auf die zusammengesetzten Aether organischer Säuren. In der Kälte verläuft die Reaktion sehr langsam, rascher beim Erhitzen unter Druck.

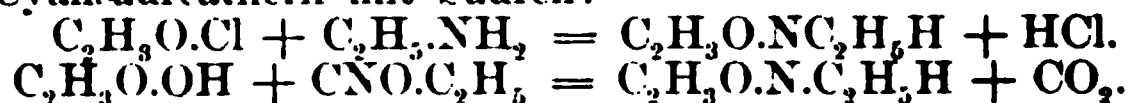


Leichter erhält man die Amide beim Behandeln der Anhydride mit Ammoniak, am bequemsten aber aus den Chloriden und concentrirtem wässrigem Ammoniak (oder einem Ammoniumcarbonat).



Die Amide entstehen auch noch bei der Destillation der Säuren mit Rhodankalium (LETTS, B. 5, 669; KEKULÉ, B. 6, 112) $2C_2H_3O.OH + KCNS = C_2H_3O.NH_2 + K_2C_2O_4 + COS$. Da hierbei aber nur die Hälfte der Säure in Amid übergeht, so übergießt man das gut gekühlte Rhodankalium mit einem Gemisch äquivalenter Menge Säure und Schwefelsäure (HEMILIAN, A. 176, 7) $2C_2H_3O.OH + 2KCNS + H_2SO_4 = 2C_2H_3O.NH_2 + K_2SO_4 + 2COS$. Man kocht einige Zeit und destillirt das Amid ab (*Darstellung der Amiden*). Die Amide sind meist fest, und die niederen Homologen wenigstens unflüchtig. Ihre Löslichkeit in Wasser nimmt mit steigendem Kohlenstoffgehalt ab. Sie reagiren neutral und entwickeln in der Kälte mit Kali kein Ammoniak. Sie vertheilen sich mit Säuren (HCl , HNO_3), aber auch mit einigen Metalloxyden (besonders HgO) (DESSAIGNES, A. 82, 231).

Der Wasserstoff des Amidrestes kann durch Radikale vertreten werden. Säureradikale wirken direkt substituierend ein. Doch kann direkt nur ein Säureradikal eingeführt werden. Die Derivate mit 2 und 3 Säureradikalen entstehen bei der Einwirkung von Säuren auf Säurenitrile. Die Einführung eines Alkoholradikals — etwa durch Behandeln der Amide mit Alkoholjodüren — gelingt nicht. Man erhält dergleichen Derivate aber durch Behandeln der Säurechloride (oder zusammengesetzten Aether) mit Alkoholbasen oder durch Behandeln von Cyansäureäthern mit Säuren:



1. Ameisensäureamid (Formamid) $CHO.NH_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von ameisensaurem Aethyl mit Ammoniak (HOFMANN, J. 1863, 319); bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf eine Lösung von Kaliumcyanat (BASAROW, B. 4, 409). — *Darstellung.* erhitzt 2 Thle. trocknes Ammoniumformiat mit 1 Thl. Harnstoff so lange auf 140° , als Ammoniumcarbonat entweicht (BEREND, A. 128, 335) $2CHO_2.NH_4 + CO(NH_2)_2 = 2CHO.NH_2 + (NH_4)_2CO_3$. — Flüssig; destillirt im Vacuum unzersetzt bei 150° . Unter gewöhnlichem Druck siedet es bei $192-195^\circ$, dabei zum Theil in CO und NH_3 zerfallend. Concentrirte Kalilauge entwickelt schon in der Kälte Ammoniak.

Methylformamid $\text{CHO.N(CH}_3\text{)H}$ (LINNEMANN, *J.* 1869, 601). *Bildung.* Bei der Destillation von Ameisensaurem Methylamin. — Flüssig; Siedep.: $180-185^\circ$ (GAUTIER, 1869, 618), 190° (LINNEMANN); spec. Gew. = 1,011 bei 19° .

Aethylformamid $\text{CHO.N(C}_2\text{H}_5\text{)H}$. *Bildung.* Aus cyansaurem Aethyl und Ameisensäure (WÜRTZ, *J.* 1854, 567); durch Destillation von Ameisensaurem Aethylamin (LINNEMANN); aus Isopropionitril und Essigsäure oder aus salzsaurem Isopropionitril und Kaliumcyanid (GAUTIER); die Verbindung des Chlorals mit Aethylamin zerfällt beim Destilliren in HCl und Aethylformamid (HOFMANN, *B.* 5, 247). — Flüssig; Siedep.: 199° (WÜRTZ); spec. Gew. = 0,952 bei 21° (LINNEMANN); = 0,967 bei 2° (WÜRTZ).

Diäthylformamid $\text{CHO.N(C}_2\text{H}_5\text{)}_2$ (LINNEMANN). *Bildung.* Durch Destillation von Ameisensaurem Diäthylamin. — Flüssig; Siedep. $175-178^\circ$; spec. Gew. = 0,908 bei 19° .

Isopropylformamid $\text{CHO.N(C}_3\text{H}_7\text{)H}$. *Bildung.* Aus Isocyanisopropyl und HCl . Bei 22° siedendes Oel (GAUTIER, *J.* 149, 158).

1 Essigsäureamid (Acetamid) $\text{C}_2\text{H}_3\text{O.NH}_2$. *Darstellung.* Man neutralisirt, im Wasserbade, erwärmten Eisessig mit festem Ammoniumcarbonat (SMIT, *Bl.* 24, 539) und destillirt. Das bei 100° Uebergehende enthält bereits Acetamid (KÜNDIG, *J.* 105, 277). — Eigenthümlich schmelzende Krystalle. Schmelzp.: 78° ; Siedep.: 222° (cor.). Spec. Gew. = 1,12 (MENDIUS); 1,10 (SCHRÖDER, *B.* 12, 562). In Wasser leicht löslich. Verhalten gegen Chlor: PREVOST, *B.* 8, 832; 9, 1135.

Verbindungen: STRECKER, *J.* 103, 321.

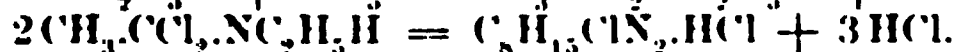
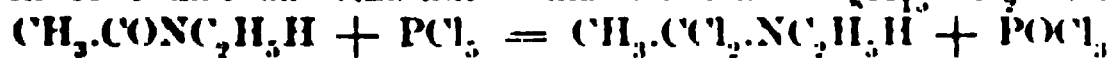
$\text{Zn C}_2\text{H}_3\text{O.NH}_2$ entsteht bei der heftigen Einwirkung von Zinkäthyl auf Acetamid. Amorphes Pulver, giebt mit Wasser Acetamid (FRANKLAND, *J.* 1857, 419).

$\text{Hg C}_2\text{H}_3\text{O.NH}_2$. *Bildung.* Durch Eintragen von gelbem HgO in eine wässrige Acetamid-Lösung. Krystallisirt aus Weingeist in sechsseitigen Prismen. Schmelzp.: 195° (MARKOWSKOW, 1863, 325). — $\text{Ag C}_2\text{H}_3\text{O.NH}_2$. Schuppen.

$2\text{C}_2\text{H}_3\text{O.NH}_2.\text{HCl}$. *Darstellung.* Man leitet Salzsäuregas in eine äther-alkoholische Lösung von Acetamid. Krystallisirt aus Alkohol in langen spießförmigen Krystallen. Zerfällt beim Erhitzen in Triacetodiamid, Acediamin $\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_2$, Essigsäure, Chloracetyl und Salmiak.

$\text{C}_2\text{H}_3\text{O.NH}_2.\text{HCl}$ (PINNER, KLEIN, *B.* 10, 1896). — $\text{C}_2\text{H}_3\text{O.NH}_2.\text{HNO}_3$. Sehr sauer reagirende Krystalle.

Aethylacetamid $\text{C}_2\text{H}_3\text{O.N(C}_2\text{H}_5\text{)H}$. — *Bildung.* Aus Essigäther und Aethylamin (WÜRTZ, *J.* 76, 334); aus cyansaurem Aethyl und Essigsäure (WÜRTZ, *J.* 88, 315). — Siedep.: 205° ; spec. Gew. = 0,942 bei $4,5^\circ$ (WÜRTZ, *J.* 1854, 566). — PCl_5 wirkt auf Aethylacetamid heftig ein unter Bildung der sehr unbeständigen Verbindung $\text{CH}_3.\text{CCl}_2.\text{NC}_2\text{H}_5\text{H}$, die schon bei 50° in HCl und das salzsaure Salz der Base $\text{C}_2\text{H}_5\text{ClN}_2$ zerfällt:



Das Platindoppelsalz dieser Base $2(\text{C}_2\text{H}_5\text{ClN}_2.\text{HCl})_2.\text{PtCl}_4$ bildet rothgelbe, monokline Prismen. Die freie Base ist flüchtig und unbeständig. Beim Erhitzen mit festem Kali zerfällt sie in Kaliumacetat und Diäthylacetamidin $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2$ (WALLACH, *J.* 184, 108). $\text{C}_2\text{H}_5\text{ClN}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{KCl} + \text{KC}_2\text{H}_3\text{O}_2 + \text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2$.

Chloräthylacetamid $\text{C}_2\text{H}_3\text{O.N.C}_2\text{H}_5.\text{Cl}$. *Bildung.* Beim Chloriren von Aethylacetamid in der Kälte (NORTON, TCHERNIAK, *Bl.* 30, 106). — Nicht flüchtiges Oel. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether. Unbeständig. — Eine analoge Bromverbindung scheint zu existiren.

Diacetamid $(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_2\text{NH}$. *Bildung.* Durch Erhitzen von Acetonitril mit Eisessig bei 200° (GAUTIER, *Z.* 1869, 127; KEKULÉ, *Lehrb.* I, 574); $\text{CH}_3.\text{CN} + \text{C}_2\text{H}_3\text{O.OH} = \text{H}_2\text{O} + (\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_2\text{NH}$. Beim Zersetzen des Triacetodiamids mit Salzsäure (STRECKER, *J.* 103, 327). Krystallisirt aus Aether in Nadeln. Schmelzp.: 59° ; Siedep.: $210-215^\circ$. In Wasser leicht löslich. Verbindet sich nicht mit Säuren. Zerfällt beim Kochen mit Säuren in Essigsäure und NH_3 . — Bei der Einwirkung von Chlor auf Acetamid entsteht neben saurem Acetamid ein Körper $\text{C}_2\text{H}_4\text{ClNO}_2 =$ salzsaures Diacetamid (?) (PREVOST, *B.* 832; 9, 1135).

Aethyldiacetamid $(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_2\text{NC}_2\text{H}_5$ (WÜRTZ). *Bildung.* Durch Erhitzen von cyansaurem Aethyl mit Essigsäureanhydrid auf 200° $(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_2\text{O} + \text{C}_2\text{H}_5.\text{NCO} = (\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_2\text{N(C}_2\text{H}_5) + \text{CO}_2$. — Flüssig; Siedep.: $185-192^\circ$; spec. Gew. = 1,062 bei 20° .

Triacetamid $(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_3\text{N}$. *Bildung.* Durch Erhitzen von Acetonitril mit Essigsäureanhydrid auf 200° (WICHELHAUS, *B.* 3, 847). — Krystallisirt aus Aether in kleinen Nadeln. Schmelzp.: $78-79^\circ$. Reagirt neutral, verbindet sich nicht mit Ag_2O ; leicht in Essigsäure und NH_3 über.

Triacetodiamid $(C_2H_3O)_3N_2H_3$. *Bildung*. Beim Erhitzen von Acetamid säurestrome (STRECKER, A. 103, 327); beim Erhitzen von Propionitril $C_2H_5.CN$ in schüssiger Essigsäure auf 200° . $2C_2H_5.CN + 3C_2H_3O.OH + H_2O = (C_2H_3O)_3N_2H_3 + 2C_2H_5O.OH$ (GAUTIER, Z. 1869, 127). — Nadeln. Siedep.: $212-217^\circ$. Leicht in Wasser und Aether. Zerfällt beim Kochen mit Aetzkali in Essigsäure und Acetamid. Der Körper kann als eine Verbindung von Acetamid mit Diacetamid betrachtet werden. Leitet man in seine ätherische Lösung Salzsäuregas, so wird salzsaures Acetamid und Diacetamid bleibt in Lösung.

3. Propionsäureamid $C_3H_5O.NH_2$ (SESTINI, Z. 1871, 34). Krystallisiert aus C Blättern. Schmelzp.: $75-76^\circ$. Spec. Gew. = 1,0335 (SCHRÖDER, B. 12, 562). — $NH_3.HCl$. — $(C_3H_5O.NH)_2Hg$. Quadratische Tafeln.

Diacetopropiondiamid $(C_3H_5O)(C_2H_3O)_2N_2H_3 = C_3H_5O.NH_2 + (C_2H_3O)_2N_2H_3$ (GAUTIER, Z. 1869, 127). *Bildung*. Beim Erhitzen gleicher Moleküle Propionitril und Essigsäure auf 200° . $2C_2H_5.CN + 2C_2H_3O.OH + H_2O = (C_3H_5O)(C_2H_3O)_2N_2H_3 + OH$. — Krystalle. Schmelzp.: 68° ; Siedep.: 220° . Zerfällt mit Kalilauge in Essigsäure und NH_3 .

4. Buttersäureamide $C_4H_7O.NH_2$. 1. Normalbutyramid. Tafeln. Sehr leicht in Wasser. Schmelzp.: 115° (CHANCEL, A. 52, 294); Siedep.: 216° (BUCKTON, Hofm. 1856, 516).

2. Isobutyramid. Schmelzp.: $100-102^\circ$; Siedep.: $216-220^\circ$ (LETTS, B. 5, 673). Schmelzp.: $124,5^\circ$ (MÜNCH, A. 180, 340). In Wasser leicht löslich.

5. Valeriansäureamide $C_5H_9O.NH_2$. 1. Isovaleramid. (Fuselöl-)Säure. Schmelzp.: $126-128^\circ$; Siedep.: $230-232^\circ$ (LETTS, B. 5, 673).

2. Isobutylameisensäureamid schmilzt bei 135° (SCHMIDT, SACHTLE, Hofm. 1893, 102).

3. Trimethylessigsäureamid. Blättchen (BUTLEROW).

6. Capronsäureamid $C_6H_{11}O.NH_2$. Blättchen. Siedep.: 255° (HENRY, B. 2, 1252; Z. 6, 119).

7. Oenanthsäureamid $C_7H_{13}O.NH_2$. Monokline Säulen. Schmelzp.: 95° (M. A. 91, 103). Siedep.: $250-258^\circ$ (MEHLIS, A. 185, 368).

8. Caprylsäureamid $C_8H_{15}O.NH_2$. Blätter. Schmelzp.: 110° . Siedet nicht um 300° (FELLETAR, J. 1868, 624).

9. Pelargonsäureamid $C_9H_{17}O.NH_2$. Blättchen. Schmelzp.: $92-93^\circ$ (SCHABERT, B. 6, 1252; Z. 6, 119).

Isononylamid $C_9H_{17}O.NH_2$. Aus Isononylnitril und alkoholischem Kali ein bei 81° , und aus isononylsaurem Ester mit NH_3 ein bei 105° schmelzend (KULLHEM, A. 176, 308).

10. Caprinsäureamid $C_{10}H_{19}O.NH_2$. Unter 100° schmelzende Schuppen (F. A. 79, 243).

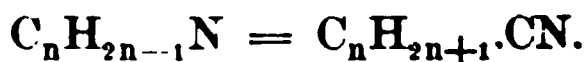
11. Myristinsäureamid $C_{14}H_{27}O.NH_2$. *Darstellung*. Durch Erhitzen von $Ti(C_3H_5(C_{14}H_{27}O_2)_3$ mit alkoholischem Ammoniak auf 100° (MASINO, A. 202, 174). — Schmelzp.: 102° . Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol.

12. Palmitinsäureamid $C_{16}H_{31}O.NH_2$. Schmelzp.: $101,5^\circ$ (CARLET, J. 1859, 3).

13. Stearinsäureamid $C_{18}H_{35}O.NH_2$. Schmelzp.: $107,5^\circ$ (CARLET, J. 1859, 3).

14. Arachinsäureamid $C_{20}H_{39}O.NH_2$. Schmelzp.: $98-99^\circ$ (SCHEVEN, Gössm. 97, 262).

XXIV. Säurenitrile



Die Amide verlieren durch wasserentziehende Mittel (P_2O_5 , P_2S_5) ein Molekül Wasser und gehen in Nitrile über. $C_nH_{2n-1}O.NH_2 - H_2O = C_nH_{2n-1}N$. Die Nitrile sind identisch mit den Alkoholcyanüren. Man erhält sie aus KCy und Alkoholjodür durch Destillation von KCy mit ätherschwefelsauren Salzen. Sie entstehen auch durch Destillation organischer Säuren mit Rhodankalium neben Amidon (LETTS): $2C_2H_5O + KCNS = C_2H_5N + KC_2H_5O_2 + CO_2 + H_2S$. — SCHÜTZENBERGER (A. 123, 124) hielt Nitrile bei der Destillation von Säurechloriden mit Silbercyanat. $C_2H_5AgCl + AgCN = AgCl + C_2H_5N + CO_2$.

nitrile finden sich im thierischen Oele (erhalten durch Destillation von Knochen), wo sie entstehen durch die Einwirkung von NH_3 auf die Fettsäuren im Fett (Leim liefert bei der trocknen Destillation durchaus keine Nitrile). Die folgenden Säuren sind aus thierischem Oele isolirt worden: Propionsäure (in sehr geringer Menge), Normalbuttersäure, Normalvaleriansäure, Normalcapron-, Isocapronsäure, Palmitinsäure und Stearinsäure (WEIDEL, CIAMICIAN, 1855).

Andere Nitrile werden neben Holzgeist beim Glühen der abgedampften Melassen erhalten, nämlich: CH_3CN (in überwiegender Menge), $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$, Normal-, Iso- $\text{C}_4\text{H}_9\text{CN}$ (VINCENT, *Bl.* 31, 156).

Nitrile sind indifferente, flüssige, flüchtige Körper. Beim Erhitzen mit wässrigen Alkalien oder Säuren zerfallen sie, wie die Amide, in NH_3 und Säuren. Besonders leicht erfolgt die Zerlegung mit HCl oder H_2SO_4 . Wirken diese Säuren auf eine Lösung der Nitrile in absolutem Alkohol ein, so erhält man sofort zusammengesetzte Aether (OTTO, *Ann.* 18, 1590). Beim Behandeln mit Zink und Schwefelsäure nehmen die Nitrile Wasserstoff auf und gehen in Alkoholbasen über (MENDIUS, *A.* 121, 129) $\text{CH}_3\text{CN} + \text{H} = \text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$. Sie verbinden sich mit Metallchloriden, wie TiCl_4 , SnCl_4 , (HENKE, *A.* 106, 280). Ihre Verbindungen mit trockenem HJ , HBr und HCl zerfallen schon durch kaltes Wasser in Säure und NH_4J u. s. w. zerlegt. — Beim Erhitzen der Nitrile mit organischen Säuren entstehen substituirte Säureamide. Beim Erhitzen mit Natrium erhält man polymere Verbindungen, die sich wie einsäurige Basen verhalten.

Eisensäurenitril HCN (Blausäure). Die Blausäure ist das einzige Nitril, welches sich wie eine Säure verhält. Ihre übrigen Reaktionen sind aber ganz jenen der Nitrile entsprechend. Sie zerfällt mit Salzsäure leicht in NH_3 und Ameisensäure. Mit H_2SO_4 geht sie in Methylamin über. Beim Erhitzen mit Essigsäure auf 200° fällt sie in CO und Acetamid (GAUTIER, *A.* 150, 188).
s. auch — siehe Cyanverbindungen.

Acetonitril (Cyanmethyl CH_3CN). *Vorkommen.* Im rohen Steinkohlentheer-Benzol (DELACHANAL, *Bl.* 33, 405). — *Darstellung.* Man destillirt ein Gemenge von Acetamid und 1 Mol. P_2S_5 , wäscht das Produkt mit Natronlauge und digerirt mit PbO (DELACHANAL, *A.* 152, 149). — Beim Behandeln von Acetamid mit PCl_5 entsteht ein Gemenge von Acetonitril und PCl_3 (WALLACH, *A.* 184, 21). — Man kocht einige Tage lang am Kühler mit etwas Eisessig (DEMARÇAY, *Bl.* 33, 456). — Acetonitril kann mit Vortheil aus Aceton gewonnen werden. Es ist darin mit Alkohol gemengt, von dem man es durch Behandlung mit viel CaCl_2 und schließliche Rektifikation über P_2O_5 befreit (VINCENT, DELACHANAL). *Eigensch.* Siedep.: $81,6^\circ$; spec. Gew. = 0,8052 bei 0° ; = 0,7891 bei 15° (V., D.). Flüssigkeit mit pfirsichblüthrother Farbe. Beim Erhitzen mit Eisessig auf 200° entsteht Acetamid, und beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid: Triacetamid. — Verbindet sich mit trockenem Brom- oder Jodwasserstoff, schwerer mit HCl (GAUTIER, *A.* 142, 143). Spec. Gew. und Siedep. der Gemische von Acetonitril mit Holzgeist oder Weingeist (VINCENT, DELACHANAL). Das Gemenge aus 80% Holzgeist und 20% Acetonitril hat den niedrigsten Siedepunkt ($63,7^\circ$), ebenso jenes aus 56% Weingeist und 44% Acetonitril (Siedep.: $72,6^\circ$). — *Verbindungen:* HENKE, *A.* 106, 281. — $\text{C}_2\text{H}_5\text{N} \cdot 2\text{HBr}$. Krystalle. Schmp.: $47-50^\circ$. Sublimirbar (ENGLER, *A.* 149, 306). — $\text{C}_2\text{H}_5\text{N} \cdot 2\text{HgCy}$. Wenig beständige Verbindung (HENKE, *A.* 110, 202). — $2\text{C}_2\text{H}_5\text{N} \cdot \text{TiCl}_4$. Sublimirbare Krystalle. — $2\text{C}_2\text{H}_5\text{N} \cdot \text{SnCl}_4$. Sublimirbar. — $\text{C}_2\text{H}_5\text{N} \cdot \text{SbCl}_5$. Sublimirbare Krystalle. — $\text{C}_2\text{H}_5\text{N} \cdot \text{AuCl}_3$. — Acetonitril vermischt sich bei 100° mit Brom zu $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2 \cdot \text{Br}_2 = \text{CH}_3\text{Br} \cdot \text{CN} \cdot \text{HBr}$. Die Verbindung zerfällt in Säulen, sublimirt bei 65° . Zersetzt sich an feuchter Luft in HBr , NH_3 , Essigsäure und Dibromdiacetamid $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5\text{BrO})_2 \cdot \text{H}$ (ENGLER, *A.* 133, 137; 142, 69).

Cyanmethin $\text{C}_6\text{H}_9\text{N}_3$ (BAEYER, *B.* 2, 319; 4, 176). *Darstellung.* Cyanmethyl wird mit HCl im Wasserbade erwärmt. — Monokline, in Wasser leicht lösliche Krystalle. Schmp.: bei $180-181^\circ$ und sublimirt in Nadeln. Wird von schmelzendem Kali nicht zerlegt. Zerfällt beim Erhitzen mit Wasser auf 200° zum Theil in NH_3 und Essigsäure. — $\text{N}_3 \cdot \text{HCl}$. Nadeln. — $\text{C}_6\text{H}_9\text{N}_3 \cdot \text{HJ}$. Blätter. — $\text{C}_6\text{H}_9\text{N}_3 \cdot \text{J}_2$. Rothe, vierseitige, in Wasser unlösliche Prismen. — $\text{C}_6\text{H}_9\text{N}_3 \cdot \text{HJ} \cdot \text{J}_2$. Violette Krystalle. — $\text{C}_6\text{H}_9\text{N}_3 \cdot \text{HNO}_3$. — $\text{C}_6\text{H}_9\text{N}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{SO}_4$. — $\text{N}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$. — Chlor in die wässrige Lösung des Cyanmethins geleitet, bildet Isocyanmethin $\text{C}_6\text{H}_9\text{ClN}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$. Vierseitige Nadeln. In heißem Wasser löslich, wenig in kaltem. Schmelzp.: 165° . — Einsäurige, sehr beständige Base. Zerfällt unzerlegt. — $\text{C}_6\text{H}_9\text{ClN}_3 \cdot \text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$. — $(\text{C}_6\text{H}_9\text{N}_3 \cdot \text{HCl})_2 \cdot \text{PtCl}_4$.

Isocyanmethin $\text{C}_6\text{H}_9\text{BrN}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$. Vierseitige Nadeln. Schmelzp.: $141-142^\circ$.

3. Propionitril (Cyanäthyl) $C_2H_5.CN$. *Bildung*. Aus CyCl und Zinkäthyl (GAUTIER, Z. 1868, 252). — *Darstellung*. Man erhitzt Jodäthyl mit reinem KCy und Alkohol auf 1 Chloräthyl in dem dreifachen Gewicht Alkohol (85%) gelöst wird mit KCy auf 100—110° erhitzt (ROSSI, A. 159, 79).

Die Destillation von KCy mit äthylschwefelsaurem Kalium liefert ein mit Alkohol ver-
reinigtes Propionitril. Wendet man auf 1 Thl. KCy 2 Thle. $K_2C_2H_5SO_4$ an, so erhält man
bei 79° siedende Flüssigkeit $C_2H_5N.3C_2H_5.OH$, welche nicht durch Wasser, Chlorcalciumlösung
oder trockne HCl zerlegt wird. Sie verbindet sich direkt mit $CaCl_2$, und diese Verbindung
fällt beim Erhitzen wieder in $CaCl_2$ und $C_2H_5N.3C_2H_5.O$. Die Dampfdichte (gef. = 1,1, statt 6,718) zeigt, dass die Verbindung des Propionitrils mit Alkohol nicht im Gaszustand
existiren kann (GAUTIER, Z. 1868, 412).

Aetherisch riechende Flüssigkeit. Siedep.: 98,1° (cor.) (ENGLER, A. 133, 153); 97,1°
(cor.); spec. Gew. = 0,80101 bei 0°; = 0,79375 bei 7,36° (gegen Wasser von 4°). Ausdehnungscoefficient: THORPE, Soc. 37, 205. Spec. Gew. = 0,7998 bei 4° (GAUTIER).
Wasser ziemlich leicht löslich und daraus durch $CaCl_2$ abscheidbar. Chlor wirkt
auf Propionitril ein und erzeugt Dichlorpropionsäurenitril $CH_3.CCl_2.CN$. Brom verbindet
sich bei 100° direkt mit Propionitril zu dem krystallinischen, bei 64° schmelzenden Iodäthyl-
amid $C_2H_5CN.Br_2 = C_2H_4Br.CN.HBr$. Die Verbindung zieht begierig Wasser an und
zerfällt dabei in NH_4Br und Dimonobrompropionamid $N(C_2H_4BrO)_2H$ (ENGLER, A. 142, 65).
Beim Erhitzen gleicher Moleküle Propionitril und Essigsäure auf 200° entsteht
Diacetopropiondiamid (S. 220). Wendet man überschüssige Essigsäure an, so erhält man
Triacetodiamid und Propionsäure (GAUTIER, A. 150, 189). — $C_2H_5N.HCl$. Bildet sich
bei zweimonatlichem Stehen von mit trockenem Salzsäuregas gesättigtem Cyanäthyl. Klinorhombische
(?) Krystalle. Schmelzp.: 121°. Kann aus siedendem Wasser umkrystallisiert werden
(GAUTIER, A. 142, 289). — $C_2H_5N.2HBr$. Schmelzp.: 50—55° (ENGLER, A. 149, 307).
 $C_2H_5N.BCl_3$. Rhombische Prismen (GAUTIER). — $2C_2H_5N.TiCl_4$ (HENKE, A. 106, 280).
 $2C_2H_5N.SnCl_4$ (H.). — $C_2H_5N.SbCl_5$ (H.). — $2C_2H_5N.PtCl_4$. — $C_2H_5N.AuCl_3$ (H.).
 $C_2H_5N.CNCl$, flüssig, Siedep.: 60—68°; wird durch Wasser zersetzt (HENKE).

Cyanäthyl-doppelcyanüre. $4(C_2H_5.CN).Fe(CN)_2.2(C_2H_5.Cl).6H_2O$. *Bildung*. Beim
Leiten von HCl in eine alkoholische Lösung von $4HCy.FeCy_2$ (BUFF, A. 91, 253). — Krystall-
wasser, die sich an der Luft zersetzen und im Exsiccator über Kalk das Krystallwasser verlieren.
Setzt man ihre alkoholische Lösung mit Aether, so fallen Krystallschuppen des Körpers $4(C_2H_5.CN).FeCy_2.6H_2O$
nieder. Auch diese Krystalle verlieren über Kalk alles Wasser.

$2(C_2H_5.Cy).PtCy_2.2H_2O$. *Bildung*. Man leitet HCl in eine Lösung von $2HCy.PtCy_2$
absolutem Alkohol. — Morgenrothe, rhombische Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, dabei
Alkohol und Platinblausäure zerfallend (THAN, A. 107, 315).

Kyanäthin $C_9H_{15}N_3$ (FRANKLAND, KOLBE, A. 65, 269). *Bildung*. Bei der
Wirkung von Kalium auf Cyanäthyl entstehen KCy, C_2H_6 und Kyanäthin. $2C_2H_5.CN + Na_2 = C_2H_4Na.CN + CNNa + C_2H_6$
und $C_2H_4Na.CN + H_2O = C_2H_5.CN + NaOH$. Gleichzeitig erfolgt eine theilweise Zerlegung des Cyanäthyls in NH_3 und Propionitril
(E. MEYER, J. pr. [2] 22, 261). — *Darstellung*. In einem Kolben, der mit aufsteigendem
Kühler und einem 150 mm tief in Quecksilber tauchendem Ableitungsrohre versehen ist, leitet
man 1 Thl. (25—30 g) Natrium in Stücken und gießt in Portionen von $\frac{1}{2}$ Thln. 8—9 Thle.
völlig trocknes Cyanäthyl hinzu. Zuletzt wird im Oelbade erhitzt, so lange noch Natrium
auf der Oberfläche zu sehen ist. Dann wird das freie Cyanäthyl abdestillirt und der Rückstand
erhitzt, bis Kyanäthin zu sublimiren anfängt. Man gießt nun die Masse in Wasser und krystallisiert
das gefällte Kyanäthin aus Alkohol um. In der wässrigen Lösung bleibt ein Theil des Kyanäthins
gelöst und wird daraus durch Abdampfen gewonnen (E. MEYER). — Monokline Krystalle
(aus Alkohol); Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 189° (M.). Siedet bei 280° unter
Zersetzung. 1 Thl. löst sich bei 17° in 1365—1380 Thle. Wasser und in 17,6 Thle. Alkohol
(von 90%) (M.). Die wässrige Lösung reagirt schwach alkalisch. Verbindet sich mit
Säuren. Wird von salpetriger Säure nicht angegriffen. Wird in saurer Lösung von
 $KMnO_4$ leicht oxydirt zu Ameisensäure und NH_3 . Verbindet sich mit Jodäthyl bei 110°
Liefert beim Erhitzen mit HCl auf 180° eine Base $C_9H_{14}N_2O$.

$C_9H_{15}N_3.HCl + H_2O$. Große Prismen (M.). Ist bei 110° wasserfrei. — $(C_9H_{15}N_3.HCl)_2.PtCl_4$.
Rubinrothe Oktaeder. — $C_9H_{15}N_3.HNO_3$. Große Prismen; reagirt neutral. — $2C_9H_{15}N_3.AgCl$.
Mikrokrystallinischer Niederschlag. Entsteht beim Versetzen einer Lösung von Kyanäthin
verdünnter Salpetersäure mit $AgNO_3$ und NH_3 (MEYER).

Aethylkyanäthin. Das Jodür $C_9H_{15}N_3.C_2H_5J$ entsteht beim Erhitzen von Kyanäthin
mit Jodäthyl auf 150° (MEYER). — Das entsprechende Chlorid bildet äußerst scharfe
Nadeln. — $(C_9H_{15}N_3.C_2H_5Cl)_2.PtCl_4$. Hellgelbe, kurze Nadeln, ziemlich schwer löslich
in Wasser. — $C_9H_{15}N_3.C_2H_5J$. Allmählich fest werdender Syrup.

$C_9H_{14}N_2O$. *Bildung.* Das salzsaure Salz entsteht beim Erhitzen von Kyanit überschüssiger Salzsäure (von 30%) auf 180—190° (MEYER). Man fällt die Lösung mit NH_3 und krystallisirt die freie Base aus Wasser um. — Glänzende (aus Wasser), lange Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 156—157°. Sublimirt ersetzt in Nadeln. 1 Thl. löst sich bei 25° in 133 Thle. Wasser und bei 18° in e. Alkohol (von 90%). Wenig löslich in Aether, leicht in $CHCl_3$ und Benzol. neutral; die Salze reagiren sauer. Sehr leicht löslich in Alkalien und daraus O_2 fällbar. Verbindet sich mit Jodäthyl und Chloracetyl, wird aber von Essigäthyl bei 180° nicht angegriffen. Wird in alkalischer Lösung von $KMnO_4$ zu d Propionsäure oxydirt. Giebt mit PCl_5 eine Base $C_9H_{13}ClN_2$.

$C_9H_{14}N_2O.HCl$. Krystallpulver. — $(C_9H_{14}N_2O.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbe, rhombische Blättchen; löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — $C_9H_{14}N_2O.HNO_3$. Monokline Prismen. — Bioxal, $C_9H_{14}N_2O.C_2H_2O_4$. Schiefrrhombische Säulen. — $Ag.C_9H_{13}N_2O$. MikrokrySTALLINISCHER NIEDER-
 schmelzbar löslich in Wasser, löslich in NH_3 und in HNO_3 .

äthyl-derivate. Das Jodür $C_9H_{14}N_2O.C_2H_5J$ entsteht beim Erhitzen der Base O mit Jodäthyl auf 165° (MEYER). Es ist syrupförmig. — $(C_9H_{14}N_2O.C_2H_5Cl)_2.PtCl_4$. Gelbe (rhombische?) Tafeln.

Chloracetyl-derivate. Verbindung mit Chloracetyl $C_9H_{14}N_2O.C_2H_5O.Cl$. *Bildung.* Die Base $C_9H_{14}N_2O$ verbindet sich rasch mit Chloracetyl (MEYER). — Krystallpulver; wird von Wasser in Komponenten zerlegt.

Kyanconiin $C_9H_{14}N_2$. *Bildung.* Durch Behandeln von Chlorkyanconiin mit Zink-
 säure (MEYER). Man erhält hierbei ein Chlorzinkdoppelsalz, das man durch Erhitzen zerlegt. Die freie Base wird mit Wasserdampf abgetrieben. — Flüssig. Siedep.: 55°. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Riecht narkotisch, unangenehm. Ziemlich in Wasser, mit alkalischer Reaktion. Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung. Syrupförmig, ganz wie Coniin und sogar noch stärker als dieses. — $(C_9H_{14}N_2.HCl)_2.ZnCl_2$. Gelbe (?) Blättchen.

Chlorkyanconiin $C_9H_{13}ClN$. *Bildung.* Beim Erwärmen der Base $C_9H_{14}N_2O$ mit PCl_5 (MEYER). $C_9H_{14}N_2O + PCl_5 = C_9H_{13}ClN + HCl + POCl_3$. — Man destillirt das roxydchlorid ab, erhitzt den Rückstand auf 140—160°, giebt dann Wasser und kohlige Soda hinzu und schüttelt mit Aether aus. — Hellgelbes, unangenehm riechendes, nicht unzersetztes siedendes Oel. Sehr schwache Base; die Salze werden schon in Wasser zersetzt. Wird von wässriger Kalilauge nicht angegriffen, mit alkoholischer Kali entsteht aber leicht Aethoxylkyanconiin. Wird beim Erhitzen mit alkoholischen Ammoniak auf 220° zum Theil wieder in Kyanäthin übergeführt.

Aethoxylkyanconiin $C_{11}H_{18}N_2O = C_9H_{13}(OC_2H_5)_2N_2$. *Darstellung.* Durch längeres Erhitzen von Chlorkyanconiin mit alkoholischem Kali (MEYER). — Flüssig. Siedep.: 229—231°. Nach Kräu-
 tern. Zerfällt beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 200—210° in Jodäthyl und die Base $C_9H_{14}N_2O$. Die Salze sind meist amorph. — $(C_{11}H_{18}N_2O.HCl)_2$. Dunkelorange-
 gefarbene Oktaeder.

Isocyanconiin $C_9H_{14}N_2$ (?). *Bildung.* Entsteht, neben Kyanconiin, beim Behandeln von Kyanconiin mit Zink und Salzsäure (MEYER). — Reducirt sehr leicht FEHLING'sche und ammoniakalische Silberlösung.

Cyanpropyl C_4H_7N . 1. Cyanpropyl. Siedep.: 118,5°; spec. Gew. = 0,795 bei 12,5° (A. 64, 334).

Cyanisopropyl. Siedep.: 107—108° (LETTS, B. 5, 669).

Butyriensäurenitrile C_4H_9N . 1. Cyanbutyl (normales). Siedep.: 140,4° (cor. bei 0°); spec. Gew. = 0,8164 bei 0° (LIEBEN, ROSSI, A. 158, 171).

Cyanisobutyl. *Bildung.* Bei der Oxydation von Leim (SCHLIEPER, A. 59, 15) oder Leinöl (GUCKELBERGER, A. 64, 76) mit Chromsäure; beim Einwirken von Chlor auf Leinöl (SCHWANERT, A. 102, 228). — *Darstellung.* 300 g C_4H_9J , 98 g KCy , 98 g Wein-
 125 g H_2O werden 3 Tage lang auf dem Wasserbade erhitzt (EULENMEYER, HELL, A. 101, 102). — Siedep.: 126—128° bei 714 mm; spec. Gew. = 0,8227 bei 0°; = 0,8069 bei 15° (E. H.).

Trimethylcarbinolecyanür. *Darstellung.* 110 Thle. $HgCy_2$, 2 KCy , 100 Thle. tertiäres Butylalkohol und 75 Thle. trocknes Talkpulver bleiben 2—3 Tage lang bei höchstens 5° stehen. Dann mit Wasser zu und destillirt aus dem Paraffinbad (BUTLEROW, A. 170, 154). — Krystall-
 Masse, schmilzt bei 15—16°, siedet bei 105—106°.

Isomylecyanür $C_6H_{11}N$. 1. Isoamylecyanür $(CH_3)_2CH.CH_2.CH_2.CN$ (WÜRTZ, A. 106, 296). Siedep.: 155°; spec. Gew. = 0,8061 bei 20° (FRANKLAND, KOLBE, A. 65, 302). — $TiCl_4$. — $2C_6H_{11}N.SnCl_2$. — $C_6H_{11}N.SbCl_3$ (HENKE, A. 106, 284).

2. Dimethyläthylcarbinolcyanür $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5).\text{CN}$ (WYSCHNEGRADSKY, 174, 56). Siedep.: 128—130°.

7. Oenanthensäurenitril. Normalhexylcyanür $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{N} = \text{C}_6\text{H}_{13}.\text{CN}$. Siedep.: 1 bis 178° (i. D.); spec. Gew. = 0,895 bei 22° (MEHLIS, A. 185, 368).

8. Caprylsäurenitril $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N} = \text{C}_7\text{H}_{15}.\text{CN}$. Siedep.: 194—195°; spec. Gew. = 0,82 bei 13,3° (FELLETA, J. 1868, 634).

9. Pelargonsäurenitril $\text{C}_9\text{H}_{17}\text{N} = \text{C}_8\text{H}_{17}.\text{CN}$. *Bildung.* Aus (Normal-)Octyljod und KCN bei 180° (EICHLER, B. 12, 1888). — Siedep.: 214—216°; spec. Gew. = 0,7 bei 16°.

Isopelargonsäurenitril $\text{CH}_3.\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_{13}).\text{CN}$. *Bildung.* Aus dem Jodür d. Methylhexylcarbinols und KCN. Siedep.: 206°. Spec. Gew. = 0,8187 bei 14° (FELLETA, Z. 1868, 665).

10. Cyanoetyl $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{N} = \text{C}_{16}\text{H}_{33}.\text{CN}$. Schmilzt bei 53° (KÖHLER, J. 1856, 54). Krystallinisch (BECKER, A. 102, 213); flüssig (HEINTZ, J. 1857, 445).

11. Cyanmyricyl $\text{C}_{31}\text{H}_{61}\text{N} = \text{C}_{30}\text{H}_{61}.\text{CN}$. Amorph; Schmelzp.: 75° (PIEVERLING, 183, 357).

XXV. Isonitrile (Carbylamine)



Lässt man Alkoholjodüre auf zwei Moleküle Cyansilber einwirken, so entsteht Alkoholcyanüre, in denen das Cyan vermittelt des Stickstoffes mit dem Alkohol zusammenhängt. Das unmittelbare Produkt der Reaktion ist eine nicht flüchtige Verbindung des Isonitrils mit AgCy , aus welcher durch Destillation mit Cyankalilösung das Isonitril isolirt werden kann (GAUTIER, A. 146, 119; 149, 29; 155, 151). Sie entstehen ferner bei der heftigen Reaktion von alkoholischem Kali auf ein Gemisch von Chloroform und Alkoholbasen (HOFMANN, A. 144, 114; 146, 107). $\text{C}_2\text{H}_5.\text{NH}.\text{CHCl}_2 + 3\text{KHO} = \text{C}_2\text{H}_5.\text{NC} + 3\text{KCl} + 2\text{H}_2\text{O}$. Isonitrile entstehen auch beim Destilliren der Verbindungen von Senfölen mit Triäthylphosphin (HOFMANN, B. 3, 766), $\text{C}_2\text{H}_5.\text{N}.\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 = \text{C}_2\text{H}_5.\text{NC} + \text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{S}$, und in kleiner Menge bei der Destillation von schwefelsauren Salzen mit KC_2H_5 .

Die Isonitrile unterscheiden sich von ihren Isomeren durch einen widerlichen Geruch. Sie siedend niedriger als diese, werden von wässrigen Alkalien nicht angegriffen, zerfallen aber mit Mineralsäuren sofort in Ameisensäure und Alkoholbasen und ebenso beim Erhitzen mit Wasser auf 180°. $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}.\text{NC} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{C}_n\text{H}_{2n+1}.\text{NH}_2 + \text{CH}_2\text{O}$. — Mit trockenem Chlorwasserstoff gehen sie Verbindungen ein, welche durch Wasser sofort in Ameisensäure und Alkoholbasen zerlegt werden. Organische Säuren wirken lebhaft und erzeugen substituirte Ameisensäureamide. Die Isonitrile verbinden sich mit Cl_2 (Unterschied von Nitrilen). Quecksilberoxyd oxydirt sie zu Isocyanssäureäther $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}.\text{NCO}$, doch entstehen gleichzeitig substituirte Ameisensäureamide (GAUTIER, A. 149, 29).

1. Isocyanmethyl (Methylcarbylamin) $\text{CH}_3.\text{NC}$. Siedep.: 59,6° (GAUTIER, A. 152, 222). Specifisch leichter als Wasser; löst sich in 10 Thle. Wasser bei 15°. — Essigsäure wirkt nach der Gleichung ein: $\text{CH}_3.\text{NC} + 2\text{C}_2\text{H}_3\text{O}.\text{OH} = \text{NCHO}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_2\text{H} + (\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_2\text{O}$. — Quecksilberoxyd führt bei 45—50° das Isocyanmethyl in isocyanansaures Methyl über. Erwärmt man das Gemisch auf 160°, so erhält man eine Verbindung von isocyanansaurem Methyl und Formamid. $4\text{CH}_3.\text{NC} + 5\text{O} = (\text{CH}_3.\text{NCO})_3.\text{N}(\text{CHO}).\text{H} + \text{CO}$. Lässt man HgO auf eine ätherische Lösung von Isocyanmethyl einwirken, so entsteht eine neue Verbindung: $4\text{CH}_3.\text{NC} + 5\text{O} = (\text{CH}_3.\text{NCO})_3.\text{N}(\text{CHO})_2\text{H} - 2\text{CH}_3.\text{NC} \cdot 3\text{HCl}$. Darstellung. Man leitet HCl in eine ätherische Lösung von $\text{CH}_3.\text{NC}$. — Krystallinisch; giebt mit Kalilauge Ameisensäure, $\text{CH}_3.\text{NH}_2$ und $\text{CH}_3.\text{NC}$. — $\text{CH}_3.\text{NC}.\text{AgCy}$. Schmelzp.: 80—90° (MEYER, J. 1856, 54).

2. Isocyanäthyl (Isopropionitril, Aethylcarbylamin) $\text{C}_2\text{H}_5.\text{NC}$. Siedep.: 70° (A. 152, 222). Bei längerem Erhitzen auf 190° entsteht eine kleine Menge einer flüssigen polymeren Verbindung, die bei 200° explodirt (GAUTIER, Bl. 11, 221). — Essigsäure wirkt auf in Aether gelöstes Isocyanäthyl und erzeugt eine Verbindung $\text{C}_2\text{H}_5.\text{N}[\text{CHO}.\text{C}_2\text{H}_3\text{O}.\text{H}.\text{C}_2\text{H}_3\text{O}.\text{NC}, \text{NH}_3]$, die krystallisirt und bei 112° schmilzt. Daneben entsteht Formamid. — $2\text{C}_2\text{H}_5.\text{NC}, 3\text{HCl}$. Giebt beim Behandeln mit Kalilauge weissen Niederschlag von Aethylformamid, neben Ameisensäure, Aethylamin und Isocyanäthyl.

Bromid $\text{C}_2\text{H}_5.\text{NCBr}_2$. *Bildung.* Man trägt Brom in eine Lösung von Isocyanäthyl in CS_2 ein (TSCHERNIAK, Bl. 30, 185). — Schweres, nicht flüchtiges Oel. Zersetzt sich an feuchter Luft.

3. Isocyanisopropyl (Isopropylcarbylamin) $C_3H_7.NC$ (GAUTIER, A. 149, 155). Siedep.: 57° . Wässrige Salzsäure wirkt nicht so rasch zersetzend ein, wie auf Isocyan-
 yl. Es entsteht dabei Isopropylformamid.

4. Isocyanisobutyl (Isobutylcarbylamin) $C_4H_9.NC$ (GAUTIER, A. 152, 221). Siedep.: $14-117^\circ$; spec. Gew. = 0,7873 bei 4° .

5. Isocyanisoamyl (Isoamylcarbylamin) $C_5H_{11}.NC$ (HOFMANN, A. 146, 109). Siedep.: 137° .

XXVI. Amidine



Die Amidine sind Säureamide, in welchen der Sauerstoff durch die zweiwerthige Gruppe NR vertreten ist (WALLACH, A. 184, 121). Sie entstehen durch successives Be-
 handeln der Amide mit PCl_5 und NH_3 . I. $C_nH_{n-1}O.NH_2 + PCl_5 = C_nH_{n-1}Cl.NH_2 + POCl_3$. — II. $C_nH_{n-1}Cl.NH_2 + NH_3 = C_nH_{n-1}(NH).NH_2 + 2HCl$. Ferner aus
 Amidinen durch Entziehung eines Moleküls Säure (durch Erhitzen der Amide im Salz-
 säurestrom) $2CH_3.CONH_2 = CH_3.CO(NH)NH_2 + C_2H_5O.OH$.

Die Amidine sind einsäurige, im freien Zustande sehr unbeständige Basen. Sie zer-
 fallen leicht in Ammoniak und Säuren: $C_nH_{n-1}(NH)NH_2 + 2H_2O = C_nH_{n-1}O_2 + 2NH_3$.

1. Methenylamidin (Formamidin) $CH_4N_2 = CH(NH)NH_2$ (GAUTIER, Z. 1867, 659).
 Aetheralkohol wirkt sehr heftig auf salzsaure Blausäure ein. $2CNH.HCl + 2C_2H_5.OH =$
 $CH_4N_2.HCl + C_2H_5Cl + CHO_2.C_2H_5$. Das salzsaure Formamidin krystallisirt aus Al-
 kohol in Körnern. Es ist sehr hygroskopisch und in Wasser leicht löslich. Schmelzp.:
 100° . Zerfällt bei 100° in HCN und NH_4Cl und beim Versetzen mit Kali sofort in
 Cyanwasserstoff und NH_3 . — Die Salze des Formamidins krystallisiren schwer und sind
 zerfließlich. — $2(CH_4N_2.HCl).PtCl_4$. In Wasser leicht lösliche, orangefarbene Quadratoktaeder.

Diacetylmethenylamidin $C_8H_8N_2O_2 = N(C_2H_5O).CH.NH(C_2H_5O)$, entsteht bei
 stündigem Erhitzen von Orthoameisenester $CH(OC_2H_5)_2$ mit Acetamid auf 180°
 (SCHLAF, B. 3, 2). I. $CH(OC_2H_5)_2 + 2C_2H_5O.NH_2 = CH_4N_2 + 3C_2H_5O$.
 II. $CH(OC_2H_5)_2 + 2C_2H_5O.NH_2 = CH_4N_2 + C_2H_5O + C_2H_5O_2.C_2H_5$. — Wür-
 felartige Krystalle. Geht beim Erhitzen mit Wasser in essigsäures Methenyldiamin
 über. — In der Mutterlauge von der Darstellung des Diacetylmethenylamidin findet sich
 ein isomeres, zweisäuriges Methenyldiamin. (?) — $CH_4N_2.2HCl.PtCl_4$. Goldgelbe
 Krystalle.

2. Aethenylamidin (Acediamin) $C_4H_8N_2 = CH_3C(NH)NH_2$ (STRECKER, A. 103, 328).
Bildung. Beim Erhitzen von Acetamid im Salzsäurestrom entweichen Triacetdiamid,
 Essigsäure und Chloracetyl, im Rückstande bleibt salzsaures Acediamin. $2CH_3.CO.NH_2 +$
 $HCl = CH_3C(NH)NH_2 + HCl + C_2H_5O.OH$. — Dieses Salz krystallisirt aus Alkohol.
 Es ist leicht löslich, in Säuren. Es reagirt neutral. — $2(C_4H_8N_2.HCl).PtCl_4$, in
 Wasser leicht lösliche, gelbrothe Krystalle. Das freie Acetamidin reagirt stark alkalisch,
 zerfällt aber schon beim gelinden Erwärmen in NH_3 und Essigsäure.

Aethenyldiäthylamidin $C_8H_{14}N_2 = CH_3C(NC_2H_5).NC_2H_5.H$ (WALLACH, A. 184, 121).
Bildung. Die bei der Einwirkung von PCl_5 auf Aethylacetamid entstehende
 $C_8H_{14}Cl.N_2$ wird mit festem Aetzkali destillirt (S. 219). — Bei $165-168^\circ$ siedendes
 Oel, mit Wasser mischbar; riecht und reagirt stark alkalisch. Zerfällt leicht beim Kochen
 in Kalilauge in Essigsäure und Aethylamin.

3. Propionamidin $C_5H_8N_2 = C_2H_5C(NH).NH_2$. Beim Einleiten von Salzsäuregas in
 eine Mischung gleicher Moleküle Cyanäthyl und Isobutylalkohol, Versetzen der Lösung
 mit alkoholischem Ammoniak und Verdunsten im Vacuum scheidet sich das salzsaure
 Salz $C_5H_8N_2.HCl$ aus. Es bildet sehr zerfließliche, lange Prismen, die bei 133° schmelzen.
 Concentrirte Kalilauge scheidet daraus ein Oel ab, wahrscheinlich freies Propionamidin
 (KLEIN, B. 11, 1484).

XXVII. Aldehyde



Alle primären Alkohole verlieren bei der Oxydation zunächst zwei Atome Wasser-
 stoff und geben in Aldehyde (alcohol dehydrogenatum) über. Ein Ueberschuss des Oxyda-
 tionmittels erzeugt Säuren. Die Aldehyde sind Uebergangsprodukte zwischen Alkoholen

und Säuren. Sie entstehen durch Oxydation der Alkohole und werden durch Natriumamalgam (bei Gegenwart von Wasser) wieder zu Alkoholen reducirt (WÜRTZ, A. 123, 144). Sie oxydiren sich sehr leicht, schon an der Luft, zu Säuren und reduciren daher die Lösungen der edlen Metalle. Besonders charakteristisch ist das Verhalten der Aldehyde in ammoniakalischer Silberlösung: beim Erwärmen wird das Silber unter Spiegelbildung reducirt. Die Säuren lassen sich zu Aldehyden reduciren, indem man ihre Kalksalze in Calciumformiat (LIMPRICHT, A. 97, 368; PIRIA, A. 100, 104) oder mit einem Gemisch von Calciumoxalat und Kalkhydrat (BOGUSCH, Z. 7, 47; B. 8, 164) glüht. $\text{Ca}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_4)_2 + \text{Ca}(\text{CHO}_2)_2 = 2\text{C}_2\text{H}_3\text{O}.\text{H} + 2\text{CaCO}_3$. — $\text{Ca}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_4)_2 + 2\text{CaC}_2\text{O}_4 + \text{Ca}(\text{HO})_2 = 2\text{C}_2\text{H}_3\text{O}.\text{H} + 4\text{CaCO}_3$. Hierbei wird gleichzeitig der correspondirende Alkohol gebildet ($\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{Ca} + 3(\text{HCO}_2)_2\text{Ca} = 2\text{C}_2\text{H}_5(\text{OH}) + 4\text{CaCO}_3 + 2\text{CO}$ (PAGLIANI, B. 10, 205). Aldehyde entstehen auch bei der Einwirkung von trockner Oxalsäure und Natriumamalgam auf Säurechloride (BAEYER, B. 2, 98).

Die Aldehyde zeichnen sich durch eine ungemeine Beweglichkeit des Moleküls aus. Keine Reihe organischer Körper ist mehr geeignet, in die verschiedenartigsten Reaktionen einzugehen. Die Mehrzahl dieser Reaktionen erklärt sich aus dem Bestreben des Sauerstoffes in der Aldehydgruppe $\text{R}.\text{CHO}$ aus der doppelten Bindung in die einfache überzugehen. Die Aldehyde wandeln sich sehr leicht in polymere Modifikationen um. Sie verbinden sich mit Alkalibisulfiten zu Additionsprodukten (BERTAGNINI, A. 85, 179 u. 268), die beim Erhitzen mit Säuren oder Alkalicarbonaten wieder in ihre Bestandtheile zerlegt werden. Die Aldehyde verbinden sich mit Ammoniak, Alkoholbasen und Säuren. Das Ammoniak lagert sich, bei niedriger Temperatur, direkt an die Aldehyde an und entweicht aus diesen Verbindungen nur beim Erwärmen mit Säuren oder Alkalien. Wie Ammoniak bei höherer Temperatur auf Aldehyde ein, so tritt Wasser aus, und es entstehen Basen. Die Ammoniakverbindungen der Aldehyde verbinden sich mit H_2S , CNH .

Die primären und secundären Alkoholbasen wirken, selbst in der Kälte, auf die Wasserabscheidung auf Aldehyde ein. Aus der Menge des gebildeten Wassers lässt sich ein Schluss auf die Constitution der Basen ziehen (S. 164). Man erhält bei dieser Reaktion indifferenten Körper, welche beim Erwärmen mit Mineralsäure wieder in Aldehyde und Alkoholbasen zerfallen.

Die Säureamide verbinden sich ebenfalls unter Wasseraustritt mit Aldehyden zu indifferenten Körpern, welche durch Säuren oder Alkalien wieder gespalten werden können. Bei der Einwirkung von PCl_5 wird der Sauerstoff in den Aldehyden durch Chlor, bei Behandeln mit H_2S durch Schwefel vertreten. Chlor und Brom wirken substituierend auf Aldehyde ein. Man kann die Aldehyde betrachten als Anhydride zweiatomiger Alkohole $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}.\text{CH}(\text{OH})_2$, die im freien Zustande nicht existiren, da in ihnen zwei Hydroxylgruppen am selben Kohlenstoffatome hängen. Diese Alkohole wären isomer mit den Glykolen, ihre Anhydride, d. h. die Aldehyde sind isomer mit den Alkoholoxyden, z. B. Aethylenoxyd $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, Aldehyd $\text{CH}_3.\text{CHO}$. Und wirklich verbinden sich die Aldehyde mit

Molekülen eines Alkohols oder einer Säure zu Verbindungen, die natürlich isomer mit den analogen Derivaten der Glykole, sich aber von diesen Derivaten durch einen niederen Siedepunkt unterscheiden und beim Behandeln mit Säuren oder Alkalien wie Aldehyd abscheiden. (Beim Anfangsgliede — Ameisensäurealdehyd — fallen beide isomere Reihen von Derivaten zusammen.) Die Aldehyde verbinden sich mit Cyansäure; sie verbinden sich, unter Wasseraustritt, mit Phenolen und aromatischen Kohlenwasserstoffen.

Die Darstellung der Aldehyde erfolgt am besten durch Oxydation primärer Alkohole mit einer wässrigen Lösung von Chromsäureanhydrid (PFEIFFER, B. 5, 699). Ein Gemisch von $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ und H_2SO_4 wirkt zu heftig ein und bildet Säuren sowie Säureester.

1. Ameisensäurealdehyd (Formaldehyd) $\text{CH}_2\text{O} = \text{H}.\text{COH}$. Nur in wässriger Lösung bekannt. *Bildung.* Ein mit Holzgeist beladener Luftstrom wird über eine glühende Platinspirale geleitet (HOFMANN, A. 145, 357; B. 2, 152). Ameisensaurer Kalk giebt bei Glühen Holzgeist (LIEBEN, ROSSI, A. 167, 293; FRIEDEL, SILVA, J. 1873, 526) und Formaldehyd (MULDER, Z. 1868, 265; A. 159, 366). Beim Erhitzen von überschüssigem Aethylen mit Sauerstoff auf 400° (SCHÜTZENBERGER, Bl. 31, 482). — *Darstellung.* Eine Mischung von Holzgeistdampf und Luft wird durch eine nicht zu enge Platinröhre, die ein Bündel dünner Platindrähte enthält, geleitet. Die Röhre wird gelinde erwärmt. Aus dem Destillat entfernt man durch Destillation den Holzgeist und dann durch Ausfrieren das Wasser (HOFMANN, B. 11, 1686).

Die wässrige Lösung des Formaldehydes reducirt ammoniakalische Silberlösung unter Spiegelbildung und scheidet beim Einleiten von H_2S Krystalle des Körpers $(\text{CH}_2\text{O})_n$ ab. Beim Stehen seiner Lösung geht der Ameisenaldehyd in polymeres Trioxymethylen über.

H_2O , über, das, einmal aus der Lösung abgeschieden, in Wasser, Alkohol und löslich ist. Trioxymethylen entsteht auch bei der Einwirkung von oxalsaurem Silberoxyd auf Jodmethylen CH_3J ; beim Erhitzen von essigsauerm Methylen auf 100° (BUTLEROW, A. 111, 242); bei der Elektrolyse von mit verdünnter Essigsäure angesäuertem Glykol, Glycerin, Mannit und Glukose (RENARD, A. ch. [5] 17, 311). Am zweckmäßigsten gewinnt man es durch Erhitzen von wasserfreiem Calcium-oxymethylen $\text{Ca}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ mit 6—8 Thln. Schwefelsäure auf $170\text{--}180^\circ$ (HEINTZ, A. 138, 43).
 $= (\text{CH}_2\text{O})_3 + 3\text{H}_2\text{O} + 3\text{CO}$. Auch beim Erhitzen der freien Glykolsäure auf 170° bildet sich wenig Trioxymethylen (HEINTZ, J. 1861, 444).

Trioxymethylen ist eine undeutlich krystallinische Masse, die bei 152° schmilzt, und unter 100° sublimirt. Es hat in der Kälte fast gar keinen, in der Wärme einen, reizenden Geruch. Mit Wasser auf 100° erhitzt, löst es sich vollständig. Die specifische Dichte des Trioxymethylen ($= 1,06$ HOFMANN) zeigt, dass dieser Körper gasen in die einfache Form CH_2O übergeht. PJ_2 wirkt auf Trioxymethylen ein, und bewirkt die Bildung von CH_3J . Beim Kochen mit Kalkwasser entstehen Ameisensäure und eine zuckerartige Substanz, Methylenitan (BUTLEROW, A. 120, 295). Silberoxyd wirkt unter Spiegelbildung zu Ameisensäure (HEINTZ, A. 138, 322). Trioxymethylen trocknen Chlorwasserstoff und bildet eine unbeständige ölige Verbindung, aus welcher Wasser Trioxymethylen abscheidet (BUTLEROW). Leitet man trocknes Ammoniak über erwärmtes Trioxymethylen, so entsteht die einsäurige Base Hexamethylen-amin H_{12}N_4 , welche aus Alkohol in Rhomboëdern krystallisirt, in Wasser leicht, in Alkohol wenig und in Aether fast unlöslich ist. Sie sublimirt schon bei 100° ; alkalisch. Beim Kochen des in Alkohol wenig löslichen salzsauren Salzes tritt der Geruch nach Trioxymethylen auf (BUTLEROW, A. 115, 322).
 $2\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4 = \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$.

essigsaurer Ameisensäurealdehyd (essigsaueres Methylen) $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_4 = \text{CH}_2$.
Bildung. Aus CH_3J und Silberacetat (BUTLEROW, A. 107, 111). — Siedep.: 170° . Zerfällt mit Wasser bei 100° in Essigsäure und Trioxymethylen (BUTLEROW, A. 111, 245).

essigsaurer Aldehyd-essigsaueres Methyl $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_3 = \text{CH}_2 \begin{smallmatrix} \text{OCH}_3 \\ \text{OC}_2\text{H}_3\text{O} \end{smallmatrix}$. *Bildung.* Aus Methyläther $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{Cl}$ und $\text{K.C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ (FRIEDEL, B. 10, 492). — Siedep.: 170° . Zerfällt mit Alkalien oder Wasser in Holzgeist, Essigsäure und Trioxymethylen. Mit Schwefelwasserstoff in eine Lösung von Trioxymethylen geleitet, giebt einen Niederschlag von Trimethylensulfid (Trithioformaldehyd) $(\text{CH}_2\text{S})_3$. Derselbe Körper entsteht beim Behandeln von Schwefelkohlenstoff (GIRARD, A. 100, 306; Z. 1870, 314), Lithium oder Allylsulfid (HOFMANN, B. 1, 176) mit Zink und Salzsäure und aus K_2S (HUSEMANN, A. 126, 294). Trimethylensulfid krystallisirt aus Benzol (CHCl_3) in quadratischen Prismen von durchdringendem Geruch. Schmelzp.: 50° . Dichte $= 1,08$ (gef.), entsprechend der Formel $\text{C}_3\text{H}_6\text{S}_3$. Sublimirt unzersetzt. Unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in Alkohol. Die alkoholische Lösung scheidet sich von Salzen Verbindungen aus. — $\text{C}_3\text{H}_6\text{S}_3 \cdot \text{HgCl}_2$. In Wasser unlösliche Nadeln. — $\text{AgNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Krystallisirt aus Wasser in rhomboëdalen Blättern. — $\text{C}_3\text{H}_6\text{S}_3 \cdot 2\text{AgNO}_3$. — $2\text{C}_3\text{H}_6\text{S}_3 \cdot \text{PtCl}_4$. Goldgelbe Nadeln. — $3\text{C}_3\text{H}_6\text{S}_3 \cdot 2\text{PtCl}_4$ (GIRARD, Z. 1870, 314; B. 2, 152; 3, 584). — Beim Erhitzen von $\text{C}_3\text{H}_6\text{S}_3$ mit Silbersulfat auf 170° entsteht Trioxymethylen (GIRARD, J. 1870, 591).

essigsaurer Trioxymethylen $(\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_3)_2$. *Bildung.* Bei der Elektrolyse von mit verdünnter Schwefelsäure (10 Thle. H_2O , 1 Thl. H_2SO_4) angesäuertem Glycerin (3 Vol. 2 Vol. verd. H_2SO_4) neben Trioxymethylen u. s. w. (RENARD, A. ch. [5] 17, 311). Dicker Syrup. Schwärzt sich bei $80\text{--}100^\circ$ und verbreitet Caramelgeruch. Sehr leicht in Wasser und Alkohol. Nicht gährungsfähig. Reducirt Silbernitrat und giebt eine trübe Lösung. Wird nicht durch Bleiessig, wohl aber durch ammoniakalische Lösung gefällt. Wird von Salpetersäure zu Oxalsäure oxydirt. Identisch mit Methylenitan (S. oben). (?)

$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_4 \cdot 3\text{BaO}$. — *Bildung.* Beim Fälln einer alkoholischen Lösung von $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_4$ mit BaO .

essigsaurer Trioxymethylen $\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. — *Bildung.* Beim Einleiten von H_2S in eine Lösung von rohem Methylen (erhalten durch Elektrolyse von mit verd. H_2SO_4 angesäuertem Glycerin) (RENARD, A. ch. [5] 17, 307). — Amorph, hart, wachsartig. Schmelzp.: $80\text{--}82^\circ$; Siedep.: 170° . Löslich in warmem Wasser, wenig in kaltem, unlöslich in Alkohol und Aether.

essigsaurer Aldehyd (Essigsäurealdehyd) $\text{C}_2\text{H}_3\text{O} = \text{CH}_3\text{CHO}$. *Vorkommen.* Im Branntwein (PIERRE, PUCHOT, A. 163, 253); im „Vorlauf“ des rektificirten

(über Kohle filtrirten) Spiritus (KRÄMER, PINNER, *B.* 2, 403; 4, 787; KEKULÉ, *B.* — *Bildung.* Bei der Einwirkung von ZnCl_2 auf Glykol (WÜRTZ, *A.* 108, 86), u. Weingeist auf stark erhitztes Chlorzink (GREENE, *Bl.* 29, 457); aus Aethylenbromwasser bei $150\text{--}160^\circ$ (CARIUS, *A.* 131, 172); aus Bromäthylen $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ und Silberacetat (SAYTZEW, *Z.* 1867, 675; LINNEMANN, *A.* 143, 347), wobei neben Aldehyd eine Verbindung $\text{C}_2\text{H}_4\text{O.Hg}_2\text{Br}_2$ entsteht. Beim Erhitzen eines Gemenges von Aethylen und CO_2 auf 400° (SCHÜTZENBERGER, *Bl.* 31, 482). Bei der Destillation von Kupferlaktat (ENGELHARDT, *A.* 70, 243) und bei der Elektrolyse von milchsaurem Kali (KOLBE, *A.* 113, 244). Bei der Oxydation von Albuminaten; bei der Destillation des Zuckers. Bei der Absorption von Acetylen durch Schwefelsäure (Gew. = 1,35) und Destillation des Produktes mit Wasser (LAGERMARK, *Elter* 10, 637). $\text{CH} : \text{CH} + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_3.\text{CHO}$. — *Darstellung.* Durch Destillation des rectificirten Spiritus, daher käuflich. — Man destillirt ein Gemenge von 4 Thln. Weingeist, 6 Thln. Braunstein, 6 Thln. Schwefelsäure und 4 Thln. Wasser (LIEBIG, *A.* 14, 13). 100 Thln. Alkohol, 150 Thln. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ und 200 Thln. Schwefelsäure, welche vorher dreifachen Volumen Wasser verdünnt wurden (STÄDELER, *J.* 1859, 329). Vom gut rectificirten Destillat wird ein Theil abdestillirt, dieser mit CaCl_2 vermischt und dann am Rückfluß bis zum Kochen erhitzt. Die Dämpfe leitet man in trocknen Aether, der nachher mit Natriumgas gesättigt wird. Zwei Thle. des hierbei entstehenden Niederschlages (Aldehydammoniak) werden in 3 Thln. H_2O gelöst und mit einem Gemenge von 3 Thln. H_2SO_4 und 5 Thln. H_2O destillirt. Die Aldehyddämpfe leitet man durch ein auf 22° erhitztes Chlorcalcium. Aetherartig, erstickend riechende Flüssigkeit. Siedep.: $20,8^\circ$; spec. Gew. = 0,8009 (KOPP, *A.* 64, 214). Mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar, wird aus der wässrigen Lösung durch Chlorcalcium abgeschieden. Beim Kochen von Aldehyd mit Aetzkali steht gelbbraunes Aldehydharz (WEIDENBUSCH, *A.* 66, 153).

Reaktion auf Aldehyd. Man versetzt die zu prüfende Flüssigkeit mit Wasser und wenig Ammoniak und erwärmt. Es tritt Spiegelbildung ein.

Polymere Modifikationen. Spuren fremder Beimengungen (COCl_2 , ZnCl_2 , etc.) bewirken eine Polymerisation des Aldehydes. Bei niedriger Temperatur entsteht Metaldehyd, bei mittlerer und höherer Paraldehyd (KEKULÉ, ZINCKE, *A.* 16). Beide Formen werden durch Aetzkali nicht gebräunt und geben mit PCl_5 das gleiche Phosphorylchlorid, wie normaler Aldehyd (GEUTHER, *Z.* 1865, 32; KEKULÉ, ZINCKE). Gegen Salzsäure verhalten sie sich wie dieser. Durch Erhitzen für sich geht der Aldehyd nicht in polymere Modifikationen über (GEUTHER, CARTMELL).

Paraldehyd (Elaldehyd) $(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n$. Versetzt man Aldehyd mit wenig HCl , SO_2 , ZnCl_2 , so tritt Erhitzung des Aldehyds und eine fast völlige Umwandlung in Paraldehyd ein. Dasselbe erfolgt unter explosionsartigem Aufkochen auf Zusatz von Tropfen concentrirter Schwefelsäure. Das Rohprodukt wird unter 0° abgekühlt, gepresst und destillirt. — Paraldehyd entsteht, wenn mit SO_2 (GEUTHER, MELL, *A.* 112, 16) oder mit Cyan (LIEBEN, *A. Spl.* 1, 114) gesättigter Aldehyd einige Tage in der Kälte stehen bleibt; ferner beim Erhitzen von Aldehyd mit Jodäthyl (LIEBEN). — Paraldehyd ist flüssig und siedet bei 124° (i. D.); spec. Gew. = 0,998 (KEKULÉ, ZINCKE). Siedep.: $123,2\text{--}123,5^\circ$ bei 744 mm; spec. Gew. = 0,9943 bei 20° (Wasser von 4°) (BRÜHL, *A.* 203, 26). Die Dampfdichte (gef. = 4,583) entspricht der $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_3$. 100 Vol. Wasser lösen 12 Vol. Paraldehyd bei 13° ; bei 30° trübt sich die Lösung, und bei 100° scheidet sich etwa die Hälfte des gelösten Paraldehyds ab. Bei der Destillation geht Paraldehyd zum Theil in gewöhnlichen Aldehyd über; wenn man mit wenig Schwefelsäure, so ist diese Umwandlung eine totale (WEIDENBUSCH, *A.* 66, 152). Beim Erhitzen von Paraldehyd mit Essigsäureanhydrid auf 160° entsteht dieselbe Verbindung wie aus gewöhnlichem Aldehyd. Wässriges Ammoniak wirkt bei 100° nicht auf Paraldehyd ein (GEUTHER).

KEKULÉ und ZINCKE (*B.* 3, 468) ertheilen dem Paraldehyd die Constitution $\text{O} \left\langle \begin{array}{c} \text{CH}(\text{CH}_3)\text{O} \\ \text{CH}(\text{CH}_3)\text{O} \end{array} \right\rangle \text{CH}.\text{CH}_3$. Daraus berechnet BRÜHL (*A.* 203, 44) die theoretische Brechungsindexrefraktion $M_d = 52,77$, welche mit der gefundenen = 52,48 sehr nahe übereinstimmt.

Metaldehyd $(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n$. *Darstellung.* Man leitet durch Aldehyd einige Blasen SO_2 und kühlt sofort durch ein Kältegemisch, filtrirt nach 1—2 Stunden den Metaldehyd ab und destillirt das Filtrat mit etwas Schwefelsäure. Hierdurch wird der Metaldehyd wieder in Aldehyd übergeführt, und beim Stehen im Kältegemisch entsteht eine neue Menge Metaldehyd u. s. f. (K., *Z.*). Metaldehyd entsteht auch beim Stehen von reinem Aldehyd mit Stücken Chlorcalcium.

Nadelförmig oder quadratische Prismen, die bei $112\text{--}115^\circ$ ohne zu schmelzen sublimiren. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol, Aether u. s. w. Beim Erhitzen

solzenen Röhren auf 120° geht Metaldehyd völlig in Aldehyd über. Ebenso beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure.

Aldehyd (C_4H_8O)_x. — *Bildung*. Beim Erhitzen von Aldol $CH_3CH(OH)CH_2CH_3$ (WÜRTZ, J. 1878, 612). — Siedep.: $280-285^{\circ}$; 170° bei 20 mm. In Wasser löslich.

Beim Erhitzen von Aldehyd mit wässrigen Lösungen von Kaliumformiat, Natrium- oder Seignettesalz auf 100° (LIEBEN) und bei der Einwirkung von Chlorzink (A. 117, 141) entsteht Crotonaldehyd C_4H_6O (KEKULÉ, A. 162, 92). Erhitzt Aldehyd mit Zinkspänen auf 100° , so bildet sich Crotonaldehyd, Aldol C_4H_8O , bei 220° destillirende Flüssigkeit $C_6H_{10}O_2$, die sich mit Alkalidisulfiten verbindet (IBAN, J. 1872, 433). Aldehyd auf stark erhitztes Chlorzink getropft, zersetzt sich in Bildung von Paraldehyd, Crotonaldehyd, Aethylen, C_3H_6 u. s. w. (GREENE, A. 105, 321). Zinkäthyl und Aldehyd bilden secundären Butylalkohol — Natriumäthyl führt wässrigen Aldehyd in Weingeist über. Gleichzeitig entsteht wenig Butylalkohol $C_4H_{10}O$. — Chlor wirkt auf trocknen Aldehyd im Sonnenlichte ein und bildet Chloracetyl und Chloracetyl-Aldehyd (WÜRTZ, A. 102, 93; Z. 1871, 362). Leitet man Aldehyd in wässrigen Aldehyd, so erhält man Chloral, Butyrchloral (PINNER, A. 179, 67) und Dichloraldehyd (WÜRTZ, VOGT, Bl. 17, 402). Chlor erzeugt aus Paraldehyd dieselben Produkte. Durch Chloriren von alkoholhaltigem Aldehyd erhielt PINNER (A. 179, 67) neben Butyrchloral und anderen Körpern ein bei $215-220^{\circ}$ siedendes Oel, das sich nicht in Wasser löste und beim Behandeln mit Natronlauge eine bei $230-240^{\circ}$ siedende Flüssigkeit $C_6H_8Cl_2$ lieferte. Diese verbindet sich mit Brom zu $C_6H_8Cl_2Br_2$, Siedep.: $230-240^{\circ}$. In Essigäther gelöster Paraldehyd (oder Aldehyd) wird durch Brom in Dibromaldehyd und Bromal übergeführt (PINNER, A. 179, 67). Phosphorsuperchlorid erzeugt mit Aldehyd gechlortes Chloräthyl CH_3CHCl_2 (A. 105, 321; BEILSTEIN, A. 113, 110). Ebenso liefert PCl_5Br_5 gebromtes Chloräthyl CH_3CHBr_2 (PATERNO, PISATI, B. 5, 289). PBr_5 bildet einen unbeständigen Körper $C_4H_7BrO_5$, der beim Erhitzen mit alkoholischem Kali übergeht und mit Wasser auf 180° erhitzt Aethylenbromid abscheidet. $2C_4H_8O + C_4H_7BrO_5 + PBr_5 + HBr$ (TAWILDAROW, Z. 7, 129; A. 176, 17). — Trocknes Salzsäuregas in reinen Aldehyd geleitet, scheidet öliges Aethylidenoxychlorid (oder Aldehyd, isomer mit Dichloräther) $C_4H_8Cl_2O$ ab. $2C_4H_8O + 2HCl = CH_3CHClCH_2CH_3 + H_2O$ (LIEBEN, A. 106, 336). (Darstellung des Aethylidenoxychlorids: A. 175, 46). Dasselbe bildet eine bei $116-117^{\circ}$ siedende Flüssigkeit, spec. Gew. $d_4^{20} = 1,25$ bei 12° , welche beim Erwärmen mit Wasser in HCl und Aldehyd zerfällt. Aldehyd und Aethylidenoxychlorür bilden secundären Butyläther ($C_4H_{10}O$) (KESSLER); entstehen bei $100-200^{\circ}$ Tetrabrom- $C_4H_8Br_4O$ und Octobromäther $C_4H_8Br_8O$ (aus krystallisiertem $C_4H_8Br_4$ und Perbromäther $C_4Br_{10}O$ (?). Aehnlich wirkt Jod). — Bleibt mit HCl gesättigter Aldehyd einige Tage stehen, so bilden sich Croton- und Chlorbuttersäurealdehyd und ein Körper $C_{10}H_{18}Cl_2O_3$. Bei der Destillation im Vacuum bleibt Chlorbuttersäurealdehyd zurück, während Crotonaldehyd und später der $C_{10}H_{18}Cl_2O_3$ übergehen. Letzterer bildet rhombische Plättchen oder Tafeln, die bei 98° löst sich nicht in Wasser (KEKULÉ, A. 162, 102). — Bleibt ein Gemisch von Aldehyd und wässriger Salzsäure einige Tage stehen, so bildet sich β -Oxybuttersäurealdehyd (Aldol) $C_4H_8O_3$ und später das Anhydrid desselben ($C_4H_6O_3$)₂. — Salzsäuregas in ein Gemisch von Aldehyd und Alkohol geleitet erzeugt Chloräther $CH_3CHClO.C_2H_5$.

Aldehyd (Sulfaldehyd). Leitet man H_2S in wässrigen Aldehyd (WEIDENFELD, B. 4, 258), so scheidet sich ein Oel („roher Thialdehyd“) aus, das bei -8° fest wird und dann bei -2° schmilzt (PINNER, B. 4, 258). Es ist ein Gemenge von C_2H_4S und $(C_2H_4S)_x$ (KLINGER, B. 9, 1893; 11, 1024) und geht beim Destilliren oder im Durchleiten von HCl in Trisulfaldehyd $C_6H_{12}S_3$ über. Dieser bildet charakteristisch riechende, rhombische Nadeln (FRIEDEL, CRAFTS, A. 124, 114), fängt an zu destilliren an und zersetzt sich bei 260° , ist aber mit Wasserdämpfen flüchtig. Dichte $d_4^{20} = 6,25$ (ber. = 6,27) (HOFMANN, B. 3, 589). Trisulfaldehyd entsteht beim Behandeln von Paraldehyd mit H_2S . Versetzt man seine alkoholische Lösung mit alkoholischer Lösung von Silbernitrat, so krystallisirt beim Erkalten die Verbindung $C_6H_{12}S_3 \cdot 2AgNO_3$ in glänzenden Flittern.

Thialdehyd (C_2H_4S)₂. Leitet man in eine concentrirte, sehr saure wässrige Lösung von Aldehyd Schwefelwasserstoff ein, so scheiden sich Krystallnadeln von C_2H_4S aus. (Schmelzp.: 35°) aus. Das Filtrat von diesen Krystallen giebt bei weiterem Erhitzen mit H_2S ein bei $70-80^{\circ}$ schmelzendes Gemenge, aus welchem durch Alkohol der schwerer lösliche α -Thialdehyd abgeschieden werden kann. Leichter erhält man

$C_6H_{11}N_2 + H_2O = C_6H_{11}NO + NH_3$. Oxytrialdin ist ein amorphes, braunes Pulver, leicht löslich in Wasser. Einsäurige Base. $C_6H_{11}NO \cdot HCl$. — $(C_6H_{11}NO)_2 \cdot H_2SO_4$.

Oxytetraldin $C_8H_{13}NO = (CH_3 \cdot CH)_4 \cdot N(OH) (?)$. *Bildung*. Beim Erhitzen von Aldehydammoniak auf 90—100° (BABO, J. 1857, 387; HEINTZ, WISLIZENUS, J. 1858, 347). — *Darstellung*. Aldehydammoniak wird mit Weingeist auf 110—120° erhitzt (SCHIFF). — $4C_2H_5O \cdot NH_2 = C_8H_{13}NO + 3NH_3 + 3H_2O$. Hierbei entsteht zugleich Collidin $C_8H_{11}N$ (BAYLE). — Gelbbraunes Pulver, in Wasser wenig löslich, gar nicht in Aether. Einsäurige Base, amorphe Salze bildend.

Oxypentaldin $C_{10}H_{15}NO$. *Bildung*. Beim Erhitzen von Aldehydammoniak über 100°, neben Oxytetraldin (BABO; SCHIFF). $5C_2H_5O \cdot NH_2 = C_{10}H_{15}NO + 4H_2O + 4NH_3$. — Dunkelbraun, amorph, in Wasser kaum löslich. Einsäurige Base.

Carbothialdin (thiocarbaminsaures Diäthyliden) $C_5H_{10}N_2S_2 = NH_3 \cdot CS \cdot SN \cdot CH \cdot CH_3$. — *Bildung*. Eine alkoholische Lösung von Aldehydammoniak scheidet auf Zusatz von CS_2 Krystalle von Carbothialdin aus, die in Wasser und Aether so gut wie unlöslich sind, sich aber in Säuren, nach Art einer Base, lösen. Mit HCl gekocht zerfällt der Körper in Aldehyd, NH_3 und CS_2 (LIEBIG, REDTENBACHER, A. 65, 43). $2C_2H_5O \cdot NH_2 + CS_2 = C_5H_{10}N_2S_2 + 2H_2O$. Carbothialdin entsteht auch bei der Einwirkung von Aldehyd auf thiocarbaminsaures Ammoniak (MULDER, A. 165, 235). Kaliumpermanganat oxydirt zu H_2SO_4 , CO_2 , KCN und Essigsäure. Mit Eisenchlorid entsteht Eisenrhodanid; mit HCl versetzte Eisenchloridlösung erzeugt aber NH_4Cl , Aldehyd und $NH_3 \cdot CS \cdot S_2$. $2NH_3$ (GUARESCHI, B. 11, 1383).

Thialdin $C_6H_{11}NS_2 = \begin{array}{c} CH_3 \cdot CH \cdot S \\ \backslash \\ NH \\ / \\ CH_3 \cdot CH \cdot S \end{array} \cdot CH \cdot CH_3$ (WÖHLER, LIEBIG, A. 61, 1). *Darstellung*.

ng. Durch eine Lösung von 1 Thl. Aldehydammoniak in 12—16 Thln. H_2O , welche man mit 10—15 Tropfen Ammoniak auf je 30 g Lösung versetzt hat, leitet man 4—5 Stunden lang S hindurch. Die gefällten Krystalle werden mit Wasser gewaschen, abgepresst, in Aether gelöst und diese Lösung nach dem Zusatz von $\frac{1}{2}$ Vol. Alkohol an der Luft verdunstet. $3C_2H_5O \cdot NH_2 + 3H_2S = C_6H_{11}NS_2 + (NH_4)_2S + 3H_2O$.

Monokline Krystalle (RAMMELSBERG, J. 1856, 518), die bei 43° schmelzen und im Wasserstrom unzersetzt destilliren, für sich erhitzt aber zersetzt werden. In Wasser sehr wenig löslich, leicht in Alkohol und noch leichter in Aether. Zerfällt beim Kochen in Silberlösung in Aldehyd, Ag_2S und NH_4NO_3 . — Kaliumpermanganatlösung erzeugt SO_2 , Essigsäure und Aethylidensulfonsaures Kalium $C_2H_4(SO_3K)_2$ (GUARESCHI, B. 11, 1052). — Thialdin reagirt neutral, bildet aber mit Säuren krystallisirte Salze.

Salze: BRUSEWITZ, CATHANDER, J. pr. 98, 315. — $C_6H_{11}NS_2 \cdot HCl$. Lange Säulen, in Wasser viel leichter löslich als in Alkohol (L., W.) — $C_6H_{11}NS_2 \cdot HBr$. Gerade, rhombische Prismen. — $C_6H_{11}NS_2 \cdot HI$. Prismen oder Blätter. — $C_6H_{11}NS_2 \cdot HNO_3$. Feine Nadeln (L., W.) — $C_6H_{11}NS_2 \cdot H_2SO_4$. Rhombische Krystalle (RAMMELSBERG). Löslich in Wasser, Alkohol und Aether (B., C.). — $C_6H_{11}NS_2 \cdot H_3PO_4 + H_2O$. Feine, leicht lösliche Nadeln.

Thialdin mit einer Lösung von Jodmethyl in Aether versetzt, scheidet Krystalle von $C_6H_{11}(CH_3)_2N_2S_2 \cdot J$ aus, die sich nicht in Aether lösen, aus ihrer wässrigen Lösung durch Kali unverändert gefällt werden. Silberoxyd zerlegt die Verbindung in AgJ , Ag_2S , Aldehyd, NH_3 und $N(CH_3)_2 \cdot OH$ (HOFMANN, A. 103, 93).

Selenaldin $C_6H_{11}NSe_2$ (LIEBIG, WÖHLER). — *Darstellung*. Wie Thialdin. — Kleine Krystalle, deren Lösungen sich an der Luft bald zersetzen.

Aldehyd-Acetamid $C_6H_{11}N_2O_2 = CH_3 \cdot CH(N \cdot C_2H_5O \cdot H)_2$. — *Bildung*. Durch Erhitzen von Aldehyd mit Acetamid. — Prismatische Krystalle; Schmelzp.: 169°; wird durch Säuren gespalten (TAWILDAROW, B. 5, 477).

Aldehyd-Cyanamid (Triäthylidenmelamin) $C_6H_{11}N_3O = (C_2H_5)_3N_3(CN)_3 \cdot H_2O$ (LEOP. A. 131, 253). Aldehyd löst Cyanamid und verwandelt sich mit demselben in 6 Stunden in einen harzigen Körper, der in Wasser unlöslich ist, sich aber in Alkohol löst. Die alkoholische Lösung der Substanz wird durch Anilin, $CHCl_3$ oder C_6H_6 blättrig gefällt. In CS_2 ist der Körper unlöslich, besitzt aber denselben Brechungscoefficienten wie CS_2 und kann daher nicht darin wahrgenommen werden.

Aldehyd und Blausäure. Cyanwasserstoffaldehyd $C_2H_4O \cdot CNH = CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CN$. Wasserfreie Blausäure verbindet sich langsam mit Aldehyd zu Milchsäureitril (s. d.). — Vernetzt man ein Gemisch gleicher Moleküle Aldehydammoniak und Blausäure (in 30 procentiger Lösung) mit verdünnter Schwefelsäure (oder Salzsäure) bis zur sauren Reaktion, so scheidet sich nach einigem Stehen öliges α -Amidopropionitril, $C_3H_6N_2 = H_2 \cdot CH \cdot NH_2 \cdot CN$, aus. Dieses zerfällt bald in NH_3 und nadelförmiges α -Imidopropionitril

$C_9H_9N_3$, welches das Hauptprodukt bildet. Nach 4—5 wöchentlichem Stehen ist dem propionitril Hydrocyanaldin $C_9H_{12}N_4$ beige mengt, und Letzteres geht endlich zum Triparahydrocyanaldin über. Wird dem Gemisch von Aldehydammoniak und Blausäure mehr Säure zugesetzt, so entsteht vorzugsweise Hydrocyanaldin (ERLENMEYER, PASSAVANT, A. 120). — Wird ein Gemenge von Aldehydammoniak, Blausäure und Salzsäure gekocht, stehen Salmiak und Alanin $CH_3.CH(NH_2)CO_2H$.

Hydrocyanaldin $C_9H_{12}N_4 = N(CH \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CN} \end{smallmatrix})_3$. *Bildung.* Aus Aldehydammoniak, Blausäure und verdünnter Salzsäure (STRECKER, A. 91, 349). $3C_2H_5O.NH_2 + 3CNH_2 + 2HCl = C_9H_{12}N_4 + 2NH_4Cl + 3H_2O$. — Hydrocyanaldin bildet sich unstreitig aus α -Amidopropionitril. $3C_3H_6N_2 = C_9H_{12}N_4 + 2NH_3$ (ERLENMEYER, PASSAVANT, A. 120).

Kurze Krystalle. Scheidet sich aus einer ätherischen Lösung von Imidopropionitril in großen, monoklinen Prismen ab. Schmelzp.: 115° (E., P.) Sublimiert beim langsamen Erhitzen unzersetzt. — 100 Thle. Wasser von 20° lösen 0,18 Thle.; 100 Thle. absoluter Alkohol lösen bei 18° 1,27 Thle. Hydrocyanaldin. Leicht löslich in Aceton, schwer in Aether, fast gar nicht in CS_2 (E., P.) Silbernitrat erzeugt erst beim Erhitzen einen Niederschlag von $AgCN$, zugleich treten NH_3 und Aldehyd auf. Auch Kali scheidet erst beim Erwärmen Aldehyd und NH_3 ab.

Parahydrocyanaldin $C_9H_{12}N_4$. *Bildung.* Bei mehrmonatlichem Stehen eines Gemenges von Aldehydammoniak und Blausäure bildet sich der Körper, wenn man ein Gemenge gleicher Moleküle Amidopropionitril, Imidopropionitril und Salzsäure auf dem Wasserbade erhitzt. $C_3H_6N_2 + C_3H_6N_2 + HCl = C_9H_{12}N_4 + NH_4Cl$ (ERLENMEYER, PASSAVANT, A. 200, 135).

Rhombische Krystalle (aus Aceton). Schmelzp.: $230-232^\circ$. Sublimiert beim langsamen Erhitzen ohne Zersetzung. 100 Thle. Wasser von 20° lösen 0,01 Thle., 100 Thle. absoluter Alkohol lösen bei 18° 0,04 Thle. Unlöslich in Aether, sehr leicht löslich in Aceton. Verhält sich gegen Kali wie Hydrocyanaldin. — Beim Erhitzen mit Silberlösung erzeugt ein Niederschlag von Cyansilber. — weit schwieriger als bei Hydrocyanaldin — ein Niederschlag von Cyansilber.

Base $C_{19}H_{15}N_5$ (?). Beim Verdunsten einer Lösung von Aldehydammoniak und Blausäure (ohne Zusatz von Salzsäure) soll nach H. STRECKER (A. 130, 222) ein Körper entstehen. ERLENMEYER und PASSAVANT erhielten, unter diesen Umständen, nur ein Gemenge von Amido- und Imidopropionitril. Die Beschreibung von H. STRECKER passt auf Imidopropionitril.

Cyansäuredampf in Aldehyd geleitet bildet CO_2 und Trigensäure (Aethylbiuret).

Aldehydchloracetyl (Aethylidenchlorüracetat), $C_2H_4O.C_2H_3OCl = CH \begin{smallmatrix} OC_2H_3O \\ Cl \end{smallmatrix}$ (SIMPSON, A. 109, 156). Aldehyd verbindet sich bei 100° mit Chlor. Dieselbe Verbindung erhielt WÜRTZ bei der Einwirkung von Chlor auf Aldehyd. $120-124^\circ$ siedende Flüssigkeit, spezifisch leichter als Wasser. Wird durch Kalium Aldehyd, HCl und Essigsäure zersetzt. — Chlor wirkt bei Gegenwart von Jod bei $250-280^\circ$ siedende Flüssigkeit, die beim Kochen mit Wasser Essigsäure abgibt (KESSEL, B. 10, 1999). — Brom in auf $100-103^\circ$ erhitztes Aldehydchloracetyl getropft bildet bromessigsäures Bromäthyl.

Aldehydbromacetyl $C_2H_4O.C_2H_3OBr$ (TAWILDAROW, A. 176, 21). Sehr unbeständige Flüssigkeit, die bei $135-145^\circ$ nicht ohne Zersetzung siedet.

Bromderivate des Aldehydbromacetyls.

Bromessigsäures Bromäthyl $C_4H_6Br_2O_2 = CH_2Br.CO_2.CHBr.CH_3$. — Beim Eintröpfeln von Brom in auf $100-103^\circ$ erhitztes Aldehydchloracetyl (KESSEL, B. 10, 1999). — Siedep.: $130-135^\circ$ bei 350—370 mm. Zersetzt sich bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck. Spec. Gew. = 1,962 bei 17° . Unlöslich in Wasser. — beim Kochen mit überschüssigem, absoluten Alkohol in Bromessigester, Bromäthyl, und Crotonaldehyd (KESSEL, B. 11, 1916).

Bromessigsäures Dibromäthyl $C_4H_5Br_3O_2 = CH_2Br.CO_2.CHBr.CH_2Br$. *Bildung.* Aus bromessigsäurem Bromäthyl und 1 Mol. Brom bei 120° (KESSEL, B. 11, 1916). — Stark rauchendes Öl. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser oder unter Abscheidung eines Aldehyds. Nicht unzersetzt destillierbar.

Bromessigsäures Tribromäthyl $C_4H_4Br_4O_2 = CH_2Br.CO_2.CHBr.CHBr_2$. *Bildung.* Aus bromessigsäurem Bromäthyl und 2 Mol. Brom bei 160° (KESSEL, B. 11, 1916). Eigenschaften und Verhalten wie beim bromessigsäuren Dibromäthyl.

Bromessigsäures Tetrabromäthyl $C_4H_3Br_5O_2 = CH_2Br.CO_2.CBr_2.CHBr_2$. *Bildung.* Aus bromessigsäurem Tribromäthyl und Brom, im Rohr, bei 170° (KESSEL, B. 11, 1916).

fast unzersetzt bei 175—177°. Wird von Wasser rasch zersetzt. Ebenso durch Alkohol, wobei C_2H_5Br , Bromessigsäureester und Dibromessigsäureester, aber hydartiger Körper auftreten.

essigsäures Pentabromäthyl $C_2H_5Br_5O_2 = CH_2Br.CO_2.CBr_2.CBr_2$. — *Bildung*. aus bromessigsaurem Tetrabromäthyl und 1 Mol. Brom (KESSEL). — Siedet fast bei 195—198°.

essigsaurer Aldehyd $C_6H_{10}O_4 = CH_3.CH(O.C_2H_5O)_2$ (GEUTHER, A. 106, 249). —

Man erhitzt Aldehyd und Essigsäureanhydrid auf 180°. Entsteht auch aus Chloracetyl und Kaliumacetat in alkoholischer Lösung (SCHIFF, B. 9, 304). — Siedet bei 168,8° (cor.); spec. Gew. = 1,061 bei 12°. Zerfällt mit Aetzkali in Aldehyd und Essigsäure. Wasser wirkt nur langsam ein.

äthylsalpeteräther (Acetoäthylnitrat) $C_2H_5O.2(C_2H_5.NO_2)$ (NADLER, A.

Bildung. Durch trockne Destillation von Salpeter mit äthylschwefelsaurem Aldehyd. — Gewürzhaft riechende, süß schmeckende Flüssigkeit. Siedep.: 84—86°; spec. Gew. 1,0451 bei 19°. Ueber den Siedepunkt erhitzt, explodirt es heftig. Mit Wasser mischbar. Zerfällt beim Erwärmen mit Aetzkali in Aldehyd und Salpeter.

äthylharz. *Darstellung*. Man vermischt gleiche Volume reinen absoluten Aldehyd

mit Alkohol, kühlt im Kältegemisch ab und fügt überschüssiges concentrirtes alkoholisches Kaliumacetat nach 24stündigem Stehen erhitzt man einige Zeit am Kühler, bis aller Geruch ver-
schwindet (CLAMICIAN, M. 1, 199). — Verhält sich ganz wie die natürlichen Terpen-
harze.

gibt bei allen Reaktionen nur Produkte aus der aromatischen Reihe. Beim Erhitzen mit Zinkstaub entstehen: Aethylbenzol $C_6H_5.C_2H_5$, m- und p-Aethyltoluol $C_6H_4(C_2H_5)_2$, Äthyl-
naphthalin $C_{11}H_{10}$; mit concentrirter Salpetersäure wird Isophthalsäure $C_8H_6O_4$ und beim Schmelzen mit Kali: α -Oxyisophthalsäure $C_8H_6O_6$ (Schmelzp.: 283°),
Salicylsäure $C_7H_6O_3$ (Schmelzp.: 173°) und wenig m-Xylenol $(CH_3)_2.C_6H_4(OH)$.

Propionaldehyd $C_3H_6O = C_2H_5.CHO$. — *Bildung*. Beim Erhitzen von 1 Volumen
Chlorid mit 20 Vol. H_2O auf 220°, neben Aceton (LINNEMANN, A. 161, 64). —

Darstellung. 1 Thl. Propylalkohol wird mit 6,7 Thln. verdünnter Schwefelsäure, (1 Thl.
Thl. H_2O) versetzt und dazu die theoretische Menge CrO_3 in 2 Thln. H_2O gelöst,
zugefügt (PRZYBYTEK, M. 8, 335). — Erstickend riechende Flüssigkeit; Siedep.:
49,5°; spec. Gew. = 0,8074 (LINNEMANN, A. 161, 22). Rossi (A. 159, 79) giebt
Siedep.: 49,5° bei 740,5 mm und das spec. Gew. = 0,804 bei 17°. Spec. Gew. =
0,7898 bei 32,6° (PIERRE, PUCHOT, A. 155, 362; 163, 273). Löslich in
Wasser bei 20°. Kali und selbst Pottaschelösung zersetzen den Aldehyd beim Er-
hitzen. Aus seiner Lösung in Natriumdisulfit kann er nur durch Soda unverändert
abgetrennt werden. — $C_3H_5S.C_3H_5O$, Oel (ALEXEJEV, B. 10, 1739).

Butyraldehyd C_4H_8O . 1. Normaler Butyraldehyd $CH_3(CH_2)_2.CHO$. — *Bil-*
dung. bei der Oxydation von Albuminaten mit CrO_3 , neben Propionaldehyd (GÜCKEL-
BERGER, A. 64, 52). — *Darstellung*. Gleiche Theile buttersaures und Ameisensaures Calcium

gleich gemengt, bei 100° getrocknet und in Portionen von 10 g aus kleinen Retorten

destillirt. Das Destillat wird fractionirt (LIEBEN, ROSSI, A. 158, 146). — Siedep.: 58°; spec.

0,8341 bei 0° (MICHAELSON, A. 133, 184). Löslich in 27 Thln. Wasser. Die

Destillation des Butyraldehyds mit Natriumdisulfit eignet sich nicht zur Abscheidung

(L., R.). — $C_4H_8O.NH_3$, spitze, rhombische Oktaeder (GÜCKELBERGER). Wird Butyr-

aldehyd nach monatelangem Stehen, mit alkoholischem Ammoniak auf 100° erhitzt, dann Alko-

holfühiges NH_3 und freier Butyraldehyd abdestillirt und der Rückstand nach dem Neu-

mit HCl durch $PtCl_4$ fractionirt gefällt, so erhält man zunächst das Doppelsalz des

Butyraldins $2(C_4H_7NO.HCl).PtCl_4(4C_4H_8O + NH_3 - 3H_2O = C_4H_7NO)$. Weder

noch ihr Chlorhydrat krystallisiren. Das bei 60—70° concentrirte Filtrat des Platin-

chlorids liefert das Chloroplatinat des Dibutyraldins $2(C_8H_{17}NO.HCl).PtCl_4$. Dasselbe

schmilzt aus Alkohol als gelbes Krystallpulver ab. ($C_8H_{17}NO = 2C_4H_8O + NH_3 - H_2O$).

Das Salz zerfällt bei der Destillation in Wasser und Paraconiin $C_8H_{15}N$ (s. Coniin)

(L., R.). — $C_4H_8O.NH_3$, spitze, rhombische Oktaeder (GÜCKELBERGER). Wird Butyr-

aldehyd nach monatelangem Stehen, mit alkoholischem Ammoniak auf 100° erhitzt, dann Alko-

holfühiges NH_3 und freier Butyraldehyd abdestillirt und der Rückstand nach dem Neu-

mit HCl durch $PtCl_4$ fractionirt gefällt, so erhält man zunächst das Doppelsalz des

Butyraldins $2(C_4H_7NO.HCl).PtCl_4(4C_4H_8O + NH_3 - 3H_2O = C_4H_7NO)$. Weder

noch ihr Chlorhydrat krystallisiren. Das bei 60—70° concentrirte Filtrat des Platin-

chlorids liefert das Chloroplatinat des Dibutyraldins $2(C_8H_{17}NO.HCl).PtCl_4$. Dasselbe

schmilzt aus Alkohol als gelbes Krystallpulver ab. ($C_8H_{17}NO = 2C_4H_8O + NH_3 - H_2O$).

Das Salz zerfällt bei der Destillation in Wasser und Paraconiin $C_8H_{15}N$ (s. Coniin)

(L., R.). — $C_4H_8O.NH_3$, spitze, rhombische Oktaeder (GÜCKELBERGER). Wird Butyr-

aldehyd nach monatelangem Stehen, mit alkoholischem Ammoniak auf 100° erhitzt, dann Alko-

holfühiges NH_3 und freier Butyraldehyd abdestillirt und der Rückstand nach dem Neu-

163, 286); 0,7950 bei 20° (URECH, B. 12, 1744); 0,803 bei 20° (LINNEMANN, ZOTT A. 162, 10). Siedep.: 63–64°; spec. Gew. = 0,7938 bei 20° (gegen Wasser von 4 (BRÜHL, A. 203, 18). Löslich in 9 Vol. H₂O bei 20°. Wird aus der Verbindung mit NaHSO₃ selbst durch Aetzkali unverändert abgeschieden. Beim Einleiten von Chlor oder Bromdampf (BARBAGLIA, B. 5, 1052; 6, 1064) und ebenso bei der Einwirkung von PCl₅, HCl oder H₂SO₄ (DEMTSCHENKO, B. 6, 1176) entsteht Triisobutyraldehyd (Paraisobutyraldehyd) (C₄H₈O)₃. Diese polymere Form krystallisirt aus Wasser oder Alkohol in Nadeln, schmilzt bei 59–60°, siedet bei 194° und bleibt bei 200° unverändert. Dampfdichte = 104,8 (gef.; H = 1). Wird von Oxydationsmitteln schwer angegriffen: Kaliumpermanganatlösung entsteht, im Rohr bei 130°, etwas Oxyisobuttersäure (URECH, B. 12, 1749).

Ammoniakderivate C₂₈H₆₂N₆O = N₆(C₄H₈)₇H₈O. — *Bildung.* Bei allmählichem Zusetzen von Isobutyraldehyd zu überschüssigem concentrirten wässrigen Ammoniak (LIPP, B. 13, 905). — Ziemlich große, hexagonale Krystalle (aus Aether). Schmelztemp. 31–32°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol, Aether, Lig. Wird von verdünnten Säuren sofort in Isobutyraldehyd und NH₃ gespalten. Lieft bei der Destillation eine flüssige Base C₈H₁₆N, die bei 145–147° (bei 715 mm) siedet und sich schwer in Wasser löst.

Blausäurederivate (LIPP, B. 13, 906). 1. Amidoisovaleronitril C₄H₉N₂ = C₄H₈(NH₂).CN. *Darstellung:* Man versetzt die Ammoniakverbindung des Isobutyraldehyds mit etwas mehr als der theoretischen Menge (30procentiger) Blausäure unter Abkühlen und schüttelt das Produkt mit 5procentiger Salzsäure. Die salzsaure Lösung wird mit Aether geschüttelt, welcher Imidovaleronitril und Hydroxyisovaleronitril aufnimmt, übersättigt man den salzsauren Auszug mit NH₃ und zieht mit Aether aus. — Gelbes, stark alkalisch reagirendes Oel. Sehr unbeständig. Verliert fortwährend NH₃ und geht in Imidoisovaleronitril über. — C₅H₁₀N₂.HCl. Sehr leicht löslich in Wasser und absolutem Alkohol, nicht in Aether. — (C₅H₁₀N₂.HCl)₂.PtCl₄. Blättchen.

2. Imidoisovaleronitril C₁₀H₁₇N₃. — *Bildung.* Aus der Ammoniakverbindung C₂₈H₆₂N₆O und Blausäure; bei der freiwilligen Zersetzung von Amidoisovaleronitril 2C₅H₁₀N₂ = C₁₀H₁₇N₃ + NH₃. — *Darstellung.* Die ätherische Lösung des Gemenges von Imido- und Hydroxyisovaleronitril (s. Amidoisovaleronitril) wird durch CaCl₂ getrocknet und mit Salzsäuregas gesättigt, wodurch nur salzsaures Imidonitril ausfällt. — Das salzsaure krystallisirt aus absolutem Alkohol in glänzenden Kryställchen. Es ist in Wasser unlöslich, wird aber davon in HCl und freies Imidoisovaleronitril zersetzt. — Ueberträgt man das salzsaure Salz mit NH₃ und schüttelt mit Aether aus, so hinterbleibt beim Verdunsten des Aethers ein Oel, aus dem sich nach längerem Stehen über H₂SO₄ Prismen absetzen. Diese Prismen schmelzen bei 51° und krystallisiren aus Aether in langen Nadeln. Dem Oele sowohl wie den Prismen kommt die Formel C₁₀H₁₇N₃ zu.

3. Hydroxyisovaleronitril C₄H₈O.CNH ist das Nitril der α-Oxyisovaleriansäure C₆H₁₀O₃ (s. d.).

Isobutyraldin C₁₇H₂₅NS₂ erhält man beim Sättigen einer wässrigen Lösung der Ammoniakverbindung des Isobutyraldehyds mit H₂S. Ist schwer in Krystallen zu erhalten (PFEIFFER).

Carboisobutyraldin C₉H₁₉N₂S₂ = NH₂.CS.S.N(C₄H₈)₂. *Bildung.* Durch Schmelzen des Aldehyds mit CS₂ unter Zusatz von conc. NH₃. — Prismen, unlöslich in H₂O, löslich in Alkohol. Schmelzp.: 91° (PFEIFFER).

Condensationsprodukte des Isobutyraldehyds. Bleibt Isobutyraldehyd über Nacht der Kälte mit Kaliumcarbonat stehen, so bildet sich zähflüssiger Polyisobutyraldehyd (spec. Gew. = 0,969 bei 24° — URECH, B. 12, 1745). Wenig löslich in Wasser, zerfällt bei der Destillation, unter Abscheidung von Wasser, in Condensationsprodukt und Isobutyraldehyd. — Wird Isobutyraldehyd mit K₂CO₃ im Wasserbade erhitzt, so entsteht wesentlich eine bei 154° siedende Flüssigkeit C₁₂H₂₂O₂, die sich in Wasser löst und von verdünntem Chromsäuregemisch oxydirt wird (URECH, B. 12, 191). Der Körper C₁₂H₂₂O₂ entsteht beim Erhitzen von Isobutyraldehyd mit Kalilauge (PFEIFFER, B. 5, 700). Triisobutyraldehyd wird von K₂CO₃ selbst bei 200° nicht angegriffen (URECH, B. 12, 1749).

Butyral C₄H₈O — siehe Ketone C₄H₈O.

5. Valeraldehyde C₅H₁₀O. 1. Normalvaleraldehyd CH₃(CH₂)₃.CHO. *Bildung.* Durch Destillation von normal-valeriansaurem mit Ameisensaurem Calcium (LIEBEN, A. 159, 70). — Siedep.: 102°.

2. Isovaleraldehyd (CH₃)₂.CH.CH₂.CHO. *Bildung.* Bei der trocknen Destillation von isovaleriansaurem Calcium (EBERSBACH, A. 106, 262; WÜRTZ, A. 134, 302; SCHUBERT, B. 5, 600). — *Darstellung.* In das 90° warme Gemisch von 500 Thln. K₂Cr₂O₇, 5 Liter W.

z H_2SO_4 werden allmählich 400 g Isoamylalkohol gegossen. Man destillirt allen Aldehyd ab. Das Destillat erst mit verdünnter Natronlauge und dann mit concentrirtem Natriumdisulfit abfiltrirt und abgepresst. Die Disulfitverbindung wird mit verdünnter H_2SO_4 destillirt (GUTHRIE, A. 109, 296). — Siedep.: $92,5^\circ$; spec. Gew. = 0,8209 bei 0° (PIERRE, A. 163, 288), = 0,768 bei $12,5^\circ$ (SCHRÖDER, B. 4, 400). Festes Aetzkali wandelt den Isovaleraldehyd in ein (polymeres) zähes Oel um (BORODIN, B. 6, 982), nicht mit Natriumdisulfit verbindet und bei der Destillation unter Wasserabgabe. Man erhält dabei einen Aldehyd $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$ und ein öliges Condensationsprodukt $\text{C}_{20}\text{H}_{38}\text{O}_3$, welches bei $260-290^\circ$ unzersetzt siedet, sich nicht mit NaHSO_3 verbindet beim Erhitzen mit Alkalien in Isovaleriansäure, Isoamylalkohol und Isovaleraldehyd zerfällt; spec. Gew. = 0,895 — 0,900 (BORODIN, B. 5, 481). Dieselben Produkte beim Erhitzen von Isovaleraldehyd für sich auf 240° (BORODIN, B. 2, 552) oder mit Wasser auf 180° (RIBAN, Bl. 18, 64). Bleibt der ölige, polymere Isovaleraldehyd längere Zeit unlöslich stehen, so scheiden sich oft Krystallnadeln $\text{C}_{20}\text{H}_{38}\text{O}_6 = (\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{O}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ab. Dasselbe krystallisirt aus Alkohol in vierseitigen Prismen, löst sich in Wasser, schmilzt bei 70° und verliert bereits bei 100° Wasser, dabei in den öligen Aldehyd übergehend; bei der Destillation liefert es Isovaleraldehyd und die Condensationsprodukte $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$ und $\text{C}_{20}\text{H}_{38}\text{O}_3$ (BORODIN, B. 6, 983). Den Körper beobachtete GREINER (Z. 1866, 465) auch bei der Einwirkung von Natrium auf isoamyläuren Aethylester. — Natrium wirkt wie Aetzkali auf Isovaleraldehyd (BORODIN, B. 5, 481). Es tritt zunächst Polymerisation des Aldehyds ein, dann Abspaltung von Wasser und Bildung von Aetznatron. Letzteres, sowie der nascirende Aldehyd, bewirken secundäre Reaktionen. Man erhält öligen Polyisovaleraldehyd, den man als $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$, $\text{C}_{20}\text{H}_{38}\text{O}_3$, den Alkohol $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{O}$ (S. 103), ein bei $250-290^\circ$ siedendes $(\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{O})_n$, (spec. Gew. = 0,9027 bei 14° ; vgl. GREINER, Z. 1866, 465), und daneben Isovaleriansäure und Isoamylalkohol (BORODIN). Das polymere Oel $(\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{O})_n$ (Siedep.: $235-240^\circ$) entsteht in größerer Menge bei der Einwirkung von Zinkäthyl auf Isovaleraldehyd (EILSTEIN, RIETH, A. 126, 242). Trockne Pottasche wirkt bei gewöhnlicher Temperatur, rascher bei $40-50^\circ$, wie Aetzkali (GÄSS, HELL, B. 8, 369). Es entsteht der polymere Aldehyd, der bei 180° wieder in gewöhnlichen Isovaleraldehyd übergeht. Man erhält Isovaleraldehyd anhaltend mit trockner Pottasche, so erhält man den Aldehyd in einem Körper $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$ (Siedep.: $235-240^\circ$) und das Condensationsprodukt $\text{C}_{20}\text{H}_{38}\text{O}_3$ (Siedep.: $265-270^\circ$), welches bei den Destillationen unter Bildung des Aldehyds zerfällt u. a. Körper zersetzt wird. — BRUYLANTS (B. 8, 414) brachte feuchten Isovaleraldehyd mit trockner Pottasche zusammen und beobachtete nach einigen Tagen die Bildung von Krystallen $(\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O})_n$. Dieselben waren unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und schieden sich daraus nadelförmig ab. Schmelzp.: $83-84^\circ$. Bei 108° zerfällt die Verbindung unter Bildung einer Flüssigkeit ein. Die Dampfdichte (gef. = 3,30, ber. = 3,0) zeigt, dass in der Hitze der polymere Aldehyd wieder in gewöhnlichen Isovaleraldehyd übergeht.

Isovaleraldehyd zerfällt beim Erhitzen mit Aetzkalk (CaO) auf 100° in Isoamylalkohol, Isovaleriansäure, ein Oel $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}$ (Siedep.: $161-164^\circ$; spec. Gew. = 0,835 bei 14° ; giebt den Körper $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{Cl}_2$), das Condensationsprodukt $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$ (FITTIG, A. 117, 68). Letzteres die Formel $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$ und wenig des Polymeren $(\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{O})_n$, vielleicht Isoamylamyliden (S. 241). — PCl_5 erzeugt mit Isovaleraldehyd Isoamylidenchlorid $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{Cl}_2 = (\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHCl}_2$ (s. Amylenchlorid). — PCl_5Br_2 giebt $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{Br}_2$ (Siedep.: $170-180^\circ$) s. Amylenbromid. — Leitet man Chlor durch, in einem Kältegemisch von Eis und Salzsäure, Isovaleraldehyd, so entsteht Monochlorvaleraldehyd $\text{C}_5\text{H}_9\text{ClO}$. Derselbe siedet bei $134-135^\circ$; spec. Gew. = 1,108 bei 14° ; verbindet sich mit Alkalien (SCHRÖDER, B. 4, 402). Wirkt das Chlor ohne äußere Abkühlung ein, so resultirt Dichlorvaleraldehyd $\text{C}_5\text{H}_8\text{Cl}_2\text{O}$ — flüssig; Siedep.: 147° ; verbindet sich mit Alkalien (KÜNDIG, A. 114, 1). Wird endlich die Wirkung des Chlors durch Erwärmen unterstützt, so bildet sich der Körper $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{Cl}_4\text{O}$. Derselbe bildet eine bei $208-210^\circ$ siedende Flüssigkeit; unlöslich in Wasser; spec. Gew. = 1,397 bei 14° . Verbindet sich nicht mit Alkalidisulfiten. Kochende alkoholische Natronlösung erzeugt ein Oel $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{Cl}_4\text{O}$, das bei $208-210^\circ$ siedet; spec. Gew. = 1,272 bei 14° (BRUYLANTS, B. 8, 414).

saurer Isovaleraldehyd $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{Cl}_2\text{O}$. Bildung. Trocknes Salzsäuregas wird durch einen mit Eis gekühlten Isovaleraldehyd geleitet. — Bei 180° siedende Flüssigkeit (BRUYLANTS, B. 8, 414).

Schwefelwasserstoff wirkt nur auf eine verdünnte wässrige Lösung von Isovaleraldehyd. Man erhält den widerlich riechenden Sulfaldehyd $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{S}$, der sich nicht in Wasser löst, wohl aber in Aether und daraus in nadelförmigen Krystallen anschießt. Siedep.: 69° . Dampfdichte (gef. 50,76 für $\text{H} = 1$) entsprechend der Formel $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{S}$.

Ein isomerer Thioisovaleraldehyd $C_5H_{10}S$ entsteht bei 10stündigem Erhitzen 1 25 Thln. Isovaleraldehyd mit 10 Thln. Schwefel auf 250° . $2C_5H_{10}O + S = C_5H_{10}S + C_5H_{10}O_2$ (Isovaleriansäure). (BARBAGLIA, B. 13, 1574). — Widerlich riechende Flüssigkeit. Siedep.: $114-115^\circ$. Unlöslich in Wasser; mischbar mit Alkohol und Aether. — 1 analoge Selenisovaleraldehyd $C_5H_{10}Se$ ist krystallinisch, schmilzt bei $56,5^\circ$ und setzt sich bereits beim Umkrystallisiren aus Alkohol (SCHRÖDER, B. 4, 402).

Verbindungen. $C_5H_{10}O \cdot NaHSO_3 + \frac{1}{2}H_2O$ (LIMPRICHT, A. 97, 370). — Isovaleraldehydammoniak $C_5H_{10}O \cdot NH_3 + 7H_2O$ (H. STRECKER, A. 130, 218). Reiner Isovaleraldehyd in concentrirtem wässrigem Ammoniak geschüttelt, erstarrt zu einer krystallinischen Masse. Bei Aldehyd scheidet nach einiger Zeit rhomboëdrische Krystalle derselben Verbindung aus. Die ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. Schmelzp.: $56-58^\circ$ (LIUBAWIN, Z. 6, 3). Concentrirtes Aetzkali ist in der Kälte ohne Wirkung; Mineralsäuren wirken schon in der Kälte zerlegend ein. Erhitzt man die wasserhaltigen Krystalle im Wasserbade, so schmelzen sie und bilden zwei Schichten, von denen die obere wasserfreies Isovaleraldehydammoniak ist. Bei Erhitzen der wasserhaltigen Verbindung im Rohr auf 130° entsteht eine ölige, nicht unzerflüchtige Base $C_{15}H_{33}NO_3 = 3C_5H_{10}O + NH_3$ (ERDMANN, A. 130, 211; LIUBAWIN, Z. 6, B. 6, 1460). Sie reagirt stark alkalisch und löst sich sehr wenig in Wasser. Spec. Gew. 0,879 bei 22° . $C_{15}H_{33}NO_3 \cdot HCl$, Krystallkrusten, schmelzen bei $112-115^\circ$ unter völliger Zersetzung. Dieselbe Base entsteht beim Stehen der alkoholischen Lösung von Isovaleraldehydammoniak oder beim Kochen des Letzteren mit 30procentiger Kalilauge. Gleichzeitig wird Base $C_{15}H_{31}NO_2$ gebildet.

Bei 40stündigem Erhitzen von 1 Vol. Isovaleraldehyd mit 2 Vol. alkoholischen Ammoniak auf 150° erhielt LIUBAWIN (Z. 5, 99 u. 339; B. 5, 1101; 6, 565) hauptsächlich Valeritrin und daneben Isoamylalkohol, Amyl- und Diamylamin, Isovaleriansäure, Hydrovaleritrin und indifferente Öle. Alkohol und NH_3 werden im Wasserbade destillirt, aus dem Rückstande durch verdünnte Salzsäure die Basen ausgezogen und die salzsaure Lösung verdunstet. Scheiden sich hierbei Krystalle aus, so werden diese abfiltrirt und das eingedunstete Filtrat liefert dann syrupförmiges salzsaures Valeritrin, welches man mit Kali zerlegt und mit Wasserdämpfen destillirt. Das ölige Destillat in Alkohol gelöst, scheidet auf Zusatz von Pikrinsäure pikrinsaures Valeritrin $C_{15}H_{27}(NO_2)_3O$ aus. Letzteres krystallisirt aus Alkohol in langen, gelben Nadeln, die schmilzt bei $129-130^\circ$; 100 Thle. einer Lösung in 95procentigem Alkohol halten bei $0,880$ Thle. Pikrat. Das freie Valeritrin $C_{15}H_{27}N (= 3C_5H_{10}O + NH_3 - 3H_2O)$ ist bei $230-260^\circ$ unzersetzt siedende, sehr beständige Flüssigkeit, die sich nur spurenhaltig in Wasser löst. Natrium wirkt nicht auf die Base ein, ebenso verdünntes Chromsäuregemisch. Valeritrin ist eine schwache Base, deren Salze meist syrupförmig sind, z. B. $2(C_{15}H_{27}N \cdot HCl)PtCl_4$. Orangefarbene Körner. — $C_{15}H_{27}N \cdot HCl + HgCl_2$. Rhomboëdrische Krystalle. Schmelzp.: $86-88^\circ$.

Hydrovaleritrin $C_{15}H_{29}N$ (oder $C_{25}H_{31}N$?) bildet sich in größerer Menge, wenn Isovaleraldehyd mit alkoholischem Ammoniak 30—50 Stunden lang auf 100° erhitzt wird. Bei kürzerer Zeitdauer erhält man hauptsächlich die Base $C_{15}H_{27}NO_3$. Alkohol und Ammoniak werden im Wasserbade entfernt, der Rückstand mit verdünnter Salzsäure ausgezogen, die salzsaure Lösung bei 100° concentrirt. Das in Nadeln ausgeschiedene salzsaure Hydrovaleritrin $C_{15}H_{29}N \cdot HCl$ löst sich leicht in Alkohol und Aether (Unterschied von salzsaurem Amyl- und Diamylamin). 100 Thle. Wasser lösen bei 22° 2,87 Thle. Es schmilzt nicht bei 180° . Das freie Hydrovaleritrin ist flüssig, siedet um einige Grade niedriger als Valeritrin und giebt, in alkoholischer Lösung, keinen Niederschlag mit Pikrinsäure.

Isoamylidenimidsilbernitrat $C_{10}H_{22}N_3O_3Ag = (C_5H_{10} \cdot NH)_2 \cdot AgNO_3$. *Bildung.* Man gießt concentrirte Silberlösung in eine ätherische Lösung von Isovaleraldehydammoniak (GOLDSCHMIDT, B. 11, 1200). — Flockiger Niederschlag. Schwer löslich in Wasser, Alkohol, Aether, leicht in Ammoniak. Sehr leicht zersetzbar.

Isoamylidenaminsilbernitrat $(C_5H_{10}NH)_3 \cdot AgNO_3$. *Bildung.* Durch Verdünnen alkoholischer Lösungen von Isovaleraldehydammoniak und $AgNO_3$ (MIXTER, J. 1878, 10). — Unlöslich in Wasser, NH_3 , Alkohol, Aether, löslich in alkoholischem Ammoniak.

Valeraldin $C_{15}H_{31}NS_2$ (SCHRÖDER, B. 4, 468). *Bildung.* Trocknes Ammoniak wird über Sulfoisovaleraldehyd geleitet. — Scheidet sich aus seiner Lösung in Aether ölig ab (BEISSENHIRTZ, A. 90, 109), erstarrt aber an der Luft. Schmelzp.: 41° . Unlöslich in Wasser, krystallisirt aus Aether in farrenkrautartigen Blättern. — $C_{15}H_{31}NS_2 \cdot HCl$. Krystalle (BEISSENHIRTZ).

Carbovaleraldin $C_{11}H_{23}N_2S_2 = NH_2 \cdot CS \cdot SN(C_5H_{10})_2$. *Bildung.* Man schüttelt ein Gemenge von CS_2 , Isovaleraldehyd und überschüssigem wässrigem Ammoniak (SCHRÖDER, B. 4, 468).

4. 493). Krystallisirt aus Aether in Warzen. Schmelzpt.: 115,5–117°. Unlöslich in Wasser. Dampfdichte bei 100–160° gef. = 60,0 ($H = 1$), statt 120,3. MULDER (A. 237) stellte diesen Körper aus Isovaleraldehyd und thiocarbaminsaurem Ammoniak dar.

Beim Erwärmen von Isovaleraldehydammoniak mit wässriger Blausäure scheiden sich Nadeln der Base $C_5H_{13}N_3$ ab. Sie löst sich leicht in Aether und schmilzt bei 1–6°. Das salzsaure Salz $C_5H_{13}N_3 \cdot HCl$ scheidet sich, beim Einleiten von HCl in die ätherische Lösung der Base, in Nadeln aus. Es ist in Wasser schwer löslich (H. STRECKER, A. 130, 220).

Blausaure Isovaleraldehyd $C_5H_{10}O \cdot HCN$. Siehe Nitril der α -Oxyisovaleriansäure.

Essigsaurer Isovaleraldehyd $C_5H_{10}(C_2H_3O_2)_2$ (KOLBE, GUTHRIE, A. 109, 296). *Darstellung.* Beim Erhitzen von gleichen Molekülen Isovaleraldehyd und Essigsäureanhydrid bei 200°. — Bei 195° siedende Flüssigkeit; spec. Gew. = 0,963.

Isovaleraldehyd-Chloracetyl $C_5H_{13}ClO_2 = C_5H_{10}O \cdot C_2H_3OCl$. *Bildung.* Bei 3stündigem Erhitzen beider Körper auf 100° (SIMPSON, Bl. 31, 410). — Flüssig. Siedet nicht unter 118–128°; spec. Gew. = 0,987 bei 17°. Wird von Wasser langsam zerlegt.

3. Aldehyd der Methyläthyllessigsäure $(CH_3 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CHO)$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Äthylvaleryläther $C_5H_{10}O \cdot C_2H_5$ mit einprocentiger Schwefelsäure auf 150° (LIEKOW, B. 10, 706). — Siedep.: 85°.

6. Aldehyde $C_6H_{12}O$. 1. Normalecapronaldehyd $CH_3(CH_2)_4 \cdot CHO$. *Bildung.* Durch Destillation von 10 Thln. Calciumcapronat mit 7¼ Thln. Calciumformiat (LIEBEN, J. 187, 130). — Siedep.: 127,9° (cor.); spec. Gew. = 0,8498 bei 0°, = 0,8335 bei 20°. Oxydirt sich sehr leicht an der Luft.

2. Isobutyllessigsäurealdehyd $(CH_3)_2 \cdot CH(CH_2)_2 \cdot CHO$ (ROSSI, A. 133, 178). *Bildung.* Aus isobutyllessigsäurem und ameisensaurem Calcium. — Aromatisch-riechende Flüssigkeit. Siedep.: 121° bei 743 mm.

7. Aldehyd $C_7H_{14}O$. **Oenanthaldehyd** (Oenanthol) $CH_3(CH_2)_5 \cdot CHO$. *Bildung.* Bei Destillation von Ricinusöl (BUSSY, A. 60, 246). — *Darstellung.* Ricinusöl (500 g) wird in einer 2½ Liter fassenden Retorte so lange destillirt, bis es anfängt zu schäumen (MAY, Z. 1870, 77). Den noch warmen Retortenrückstand gießt man weg. Das Destillat wird rektificirt und das bei 90–180° Siedende mit einer Lösung von $NaHSO_4$ (durch Sättigen von 50 g krystallisirter Soda, in 300 g H_2O gelöst, mit SO_2 bereitet) geschüttelt, auf dem Wasserbade erwärmt und nach dem Hinzufügen von 100–150 g H_2O durch einen Wasserbad-Trichter filtrirt. Das beim Erkalten ausgeschiedene Disulfit wird abfiltrirt, scharf gepresst und im Vakuum destillirt. Die übergegangene Oelschicht trocknet man über entwässertem Glaubersalz und destillirt (ERLENMEYER, SIGEL, A. 176, 342). — Oder: Man destillirt Ricinusöl im verdünnten Raume und rektificirt ebenfalls unter sehr schwachem Druck (KRAFFT, B. 10, 35). Ausbeute: 12% vom Ricinusöl (JOURDAN, A. 200, 102). — Flüssig; Siedep.: 149 bis 150° bei 720 mm (E., S.), 155–156°; spec. Gew. = 0,827 bei 17° (BOTIS, J. 1855, 524). Siedep.: 154,2–154,5° bei 747,5 mm; spec. Gew. = 0,8495 bei 20° (gegen Wasser von 4°) (MIL., A. 203, 28). Concentrirte Kalilauge oder alkoholisches Kali wirken lebhaft ein auf die Bildung von Kaliumönanthylat und Condensationsprodukten. Festes Aetzkali zerlegt bei 0° das Oenanthol: es entsteht eine feste, krystallinische und eine ölige Substanz. Beide geben bei der Destillation Oenanthol und die Condensationsprodukte $C_{14}H_{28}O$ und $C_{16}H_{32}O$ (BORODIN, B. 5, 481; 6, 982). TILLEY (A. 67, 109) erwärmte Oenanthol mit Aetzkali auf 120° und erhielt dabei ein Oel $C_{14}H_{28}O$, das bei 260° unter Zersetzung siedet. — Oenanthol mit trockner Pottasche in Berührung liefert festes, polymeres Oenanthol, das krystallisirt, bei 51–52° schmilzt und bei 160–170° unter Bildung eines Aldehyds siedet (BRUYLANTS, B. 8, 415). Auch concentrirte Salpetersäure wandelt bei 100° das Oenanthol in eine polymere, krystallisirte Form (Metönanthol) um (BUSSY). Es zerlegt über 230° und wird von Aetzkali bei gewöhnlicher Temperatur nicht angegriffen. — Bleibt Oenanthol einige Wochen mit ungelöschtem Kalk stehen, so entstehen Oenanthsäure und Heptylalkohol, die Kohlenwasserstoffe C_7H_{14} (Siedep.: 95–100°), C_8H_{18} (Siedep.: 122–125°), C_9H_{20} (Siedep.: 144–146°; spec. Gew. = 0,757 bei 20,5°) und Oenanthaceton $C_{12}H_{24}O$ (FITZIG, A. 117, 76). Chlor erzeugt mit Oenanthol ein flüchtiges, nicht unzersetztes flüchtiges Oel $C_7H_{13}ClO$ (WILLIAMSON, A. 61, 44). PCl_5 zerlegt Oenanthylidenchlorür $C_7H_{13}Cl_2$ (s. Heptylen); $PCl_5 \cdot Br_2$ bildet $C_7H_{13}Br$ (BRUYLANTS, B. 8, 402).

Oenantholhydrat $C_7H_{14}O + \frac{1}{2} H_2O$ (BUSSY). Feuchtes Oenanthol scheidet bei 5–6° nadelartige Krystalle aus.

$C_7H_{14}O.NaHSO_3.H_2O$ (BERTAGNINI, A. 85, 278). Krystallisirt aus Weinblättchen. Die Lösung des Doppelsalzes giebt mit $BaCl_2$ einen Niederschlag (C_7H_{13} , MENDELEJEV, A. 110, 241) und dieser mit H_2SO_4 die freie, sehr unbeständige Oenanthschwefligsäure $C_7H_{14}O.SO_2$ (?). Letztere entsteht auch beim Einleiten von wässriges Oenanthol.

Eine Lösung von Oenanthol in Weingeist scheidet beim Sättigen mit HCl $C_7H_{14}O.C_2H_5Cl$ ab. Dasselbe ist unlöslich in Wasser, wird durch warmes Wasser und liefert bei der Destillation: C_2H_4 , HCl , C_2H_5Cl , H_2O , einen Aldehyd $C_{14}H_{28}O$ (240°), C_7H_{14} (Siedep.: 90—100°), $C_{14}H_{28}$ (Siedep.: 240—260°), $C_{14}H_{22}$ (Siedep.: 320°) und $(C_7H_{10})_n$ (Rückstand bei 320°) (SCHIFF, Z. 1870, 74).

Oenantholammoniak $C_7H_{14}O.NH_3$ (ERLENMEYER, SIGEL, A. 176, 343). *Darstellung*. 150 g wässriges Ammoniak (spec. Gew. = 0,89) werden allmählich und unter Abkühlen mit Oenanthol versetzt. Die abgeschiedene Oelschicht wird über H_2SO_4 getrocknet. — T NH_3 in wasserfreies Oenanthol geleitet scheidet öliges Hydrönanthamid (Triönanthidendiamin) $(C_7H_{14})_3N_2$ ab, das über 400° unzersetzt siedet und sich nicht mit NH_3 verbindet (SCHIFF, A. Spl. 3, 367). Wird es anhaltend mit Wasser gekocht, so scheidet es Triönanthoxaldin $C_{21}H_{41}NO$ und beim Erhitzen mit Wasser auf 120—130°: Tetraönanthoxaldin $C_{28}H_{53}NO$. Beides sind gelbe, in Wasser unlösliche Oele, die sich mit Säuren verbinden (SCHIFF, A. Spl. 6, 24).

Oenanthothialdin $C_{21}H_{43}NS_2$ (SCHIFF, A. Spl. 6, 33). *Darstellung*. Reines Oenanthol wird mit concentrirtem, wässrigen, farblosen Schwefelammonium geschüttelt. — Farblos, spec. Gew. = 0,896 bei 24°. Unlöslich in Wasser. Einsäurige Base. — $C_{21}H_{43}N$ Krystallisirt aus Weingeist in Nadeln; löst sich nicht in Wasser.

Diisoamyldiönanthylidenamin $C_{24}H_{50}N_2 = (C_7H_{14})_2(C_5H_{11})_2N_2$ (SCHIFF, A. 177, 111). *Bildung*. Aus Isoamylamin und Oenanthol. — Nicht unzersetzt siedendes, gelbes Öl ohne basische Eigenschaften.

Blausaures Oenanthol (α -Oxycaprylsäurenitril) $C_7H_{14}O.CNH$. Siehe Säuren C. Schüttelt man Oenanthol, das mit Ammoniakgas gesättigt ist, mit wässriger Oxalsäure, so scheidet sich eine ölige Schicht ab, gebildet aus Amidocaprylonitril ($C_7H_{13}ON$) und Imidocaprylonitril $C_{16}H_{29}N_3$. Nur das erstere löst sich in verdünnter HCl (ERLENMEYER, SIGEL, A. 177, 111).

8. Isocaprininaldehyd $C_{10}H_{20}O$ (BORODIN, J. 1870, 680). *Bildung*. Bei der Oxidation von Isocaprinalkohol (S. 103). — In Wasser unlösliche Flüssigkeit. Siedep.: 168° bei 747,5 mm; spec. Gew. = 0,82783 bei 0°. Sehr beständig. Verbindet sich nicht mit $NaHSO_3$. Verwandelt sich durch CrO_3 oder beim Schmelzen mit Kali in sog. caprinsäure $C_{10}H_{18}O_2$ (B. 5, 481).

9. Laurinaldehyd $C_{12}H_{24}O$. *Darstellung*. Durch Destillation eines Gemenges der Baryumsalze von Laurinsäure und Ameisensäure im Vacuum (KRAFFT, B. 13, 1415). — Krystallinische Masse oder glänzende Blättchen. Schmelzp.: 44,5; Siedep.: 142—143° bei 22 mm und 184—185° bei 100 mm.

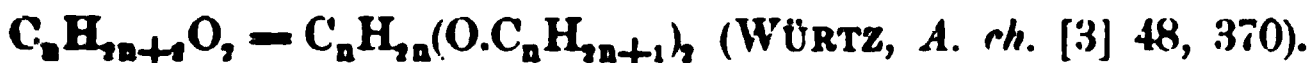
10. Myristinaldehyd $C_{14}H_{28}O$. *Darstellung*. Durch Destillation von myristinsäure Baryum mit Baryumformiat im Vacuum (KRAFFT, B. 13, 1415). — Schmelzp.: 52,5°; 168—169° bei 22 mm; 214—215° bei 100 mm.

11. Palmitinaldehyd $C_{16}H_{32}O$. *Darstellung*. Durch Destillation von Baryumpalmitat mit Baryumformiat im Vacuum (KRAFFT, B. 13, 1416). — Perlmutterglänzende Blättchen (in Aether). Schmelzp.: 58,5°; Siedep.: 192—193° bei 22 mm; 239—240° bei 100°. Unlöslich in kaltem Aether. Verbindet sich mit Alkalidisulfiten; reducirt Silber. Durch Oxydation von Cetylalkohol mit Chromsäuregemisch stellte FRIDAU (A. 131, 287) Palmitinaldehyd dar, der undeutlich krystallisirt und bei 46—47° schmolz (vgl. FUS, A. 131, 287). Es lösten von demselben 100 Thle.:

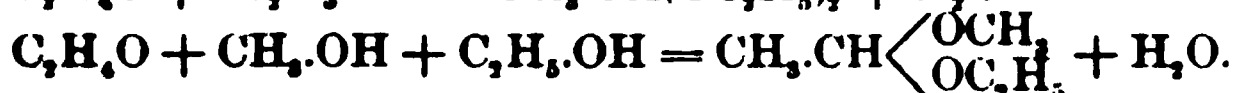
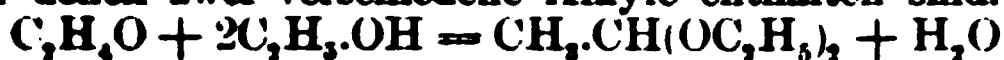
| | Alkohol (84%) | Alkohol (98%) | Aether |
|--------------------------|---------------|---------------|----------|
| bei 16° | 0,23 | 0,64 | 16 Thle. |
| bei Siedehitze | 4 | 12 | — |

12. Stearinaldehyd $C_{18}H_{36}O$. *Darstellung*. Durch Destillation von Baryumstearat mit Baryumformiat im Vacuum (KRAFFT, B. 13, 1417). — Bläulich schillernde Blättchen (in Aether). Schmelzp.: 63,5°. Siedep.: 212—213° bei 22°; 259—261° bei 100 mm.

XXVIII. Acetale



Die Aldehyde verbinden sich direkt mit Alkoholen, unter Wasseraustritt, zu Acetalen (WÜRTZ, A. 126, 62). Diese Körper entstehen als Nebenprodukte bei der Darstellung von Aldehyden, indem letztere sich im Momente des Freiwerdens mit den Alkoholen verbinden. Oxydirt man ein Gemisch zweier Alkohole, so erhält man gemischte Acetale, welche, in denen zwei verschiedene Alkyle enthalten sind.



Die Verbindung der Aldehyde mit Alkoholen wird sehr beschleunigt, wenn man dem Gemisch Eisessig hinzufügt.

Die Acetale sind flüchtige, aromatisch riechende Flüssigkeiten von grosser Beständigkeit. Sie lösen sich schwer in Wasser und werden daraus durch $CaCl_2$ abgeschieden. Sie werden von wässrigen Alkalien, selbst bei Siedehitze, nicht angegriffen. Beim Erhitzen zerfallen sie im zugeschmolzenen Rohre zerfallen sie in Aldehyd (BEILSTEIN, A. 112, 113) und Essigester (WÜRTZ, A. 100, 116).

Methyläthyläther (Methylal) $C_3H_8O_2 = CH_3(OCH_2CH_3)_2$ (MALAGUTI, A. 32, 55).

Darstellung. 2 Thle. Braunstein und 2 Thle. Holzgeist werden mit einem Gemisch von 1 Thl. H_2SO_4 und 3 Thln. H_2O destillirt (KANE, A. 19, 175). Man rektificirt das Destillat und behandelt das unter 60° Siedende mit Aetzkali. — Man leitet den Strom von 4 BRUNSEN'schen Säulen durch ein Gemisch von 100 Thln. Holzgeist und 5 Thln. verdünnter Schwefelsäure (1 Thl. H_2O , 1 Thl. H_2SO_4) (RÉNARD, A. ch. [5] 17, 291). — Siedep.: 42° ; spec. Gew. = 0,8604 bei 20° (gegen Wasser von 4°) (BRÜHL, A. 203, 12). Löslich in 3 Vol. Wasser.

Äthylidendiäthyläther $C_4H_{10}O_2 = CH_3.CH(OC_2H_5)_2$. **Vorkommen.** Im rohen Holzgeist (5–10 g im Liter) (DANCER, A. 132, 240). — **Bildung.** Bei der Oxydation eines Gemisches von Holz- und Weingeist mit MnO_2 und H_2SO_4 (WÜRTZ). — **Darstellung.** 1 Vol. Aldehyd, 2 Vol. Holzgeist und $\frac{1}{4}$ Vol. Eisessig werden auf 100° erhitzt (DANCER, J. 1864, 485). — Siedep.: $64,4^\circ$; spec. Gew. = 0,8787 bei 0° (0,8674 bei 1° , 0,8590 bei 14° , = 0,8476 bei 25° (DANCER).

Äthylidenmethylethyläther $C_4H_{10}O_2 = CH_3.CH \begin{matrix} \swarrow OCH_3 \\ \searrow OC_2H_5 \end{matrix}$. **Bildung.** Bei der Oxydation eines Gemenges von Holz- und Weingeist (WÜRTZ). — **Darstellung.** 20 Thle. Braunstein, 11 Thle. Weingeist, 9 Thle. Holzgeist, 30 Thle. H_2SO_4 und 30 Thle. H_2O werden auf 100° erhitzt, bis 20 Thle. übergegangen sind. — Siedep.: 85° ; spec. Gew. = 0,8535 bei 0° .

Äthylidenäthyläther $C_4H_{10}O_2 = CH_3.CH \begin{matrix} \swarrow OH \\ \searrow OC_2H_5 \end{matrix}$ (RÉNARD, B. 8, 132). **Bildung.** Bei der Elektrolyse eines Gemenges von Alkohol mit 5% verd. H_2SO_4 neben Aldehyd, Äthylformiat und Acetal. — Siedep.: $80–90^\circ$. Wird durch Chromsäure zu Äthyläthyläther oxydirt. — JACOBSEN (B. 4, 215) erhielt einen gleich zusammengesetzten, aber schon unter 50° siedenden, Körper bei der Einwirkung von Wasser auf Äthyläther.

Monochloräthylidenäthyläther $CH_3Cl.CH \begin{matrix} \swarrow OH \\ \searrow OC_2H_5 \end{matrix}$. Siehe Aldehyd der Chloralhydrate.

Äthylidendiäthyläther (Acetal) $C_6H_{14}O_2 = CH_3.CH(OC_2H_5)_2$ (WÜRTZ, FRAPOLLI, [3] 56, 139). **Vorkommen.** Im durch Kohle filtrirten Rohspiritus (GEUTHER). **Darstellung.** Aus Monochloräther C_4H_7ClO und Natriumalkoholat. — **Darstellung.** Man kocht 2 Thle. Weingeist mit 3 Thln. Braunstein, 3 Thln. H_2SO_4 und 2 Thln. H_2O , bis 3 Thle. übergegangen sind. Das Destillat wird rektificirt, mit $CaCl_2$ behandelt und wieder rektificirt, bis der grössere Theil übergegangen ist. Man scheidet aus dem Destillat das Acetal durch $CaCl_2$ ab und erhitzt es mit concentrirter Natronlauge im zugeschmolzenen Rohre auf 100° , um Aldehyd und Essigäther zu zerstören (WÜRTZ). — 1 Vol. Aldehyd, 3 Vol. Alkohol und 1 Vol. Eisessig werden auf 100° erhitzt (GEUTHER). — Siedep.: 104° ; spec. Gew. = 0,821 bei 4° (STAS, A. 64, 322). Siedep.: $103,7–104,3^\circ$ bei 744,4 mm; spec. Gew. = 0,8314 bei 4° (gegen Wasser von 4°) (BRÜHL, A. 203, 26). Löslich in 18 Vol. Wasser bei 25° . In Verhältnissen mit Alkohol mischbar. Chlorkalium scheidet es aus der alkoholischen Lösung erst auf Zusatz von Wasser ab. Reducirt nicht Silberlösung. CrO_3 oxydirt zu Essigsäure.

Substitutionsprodukte. Chlor bildet sofort Dichloracetal.

Monochloracetal $C_6H_{13}ClO_2 = CH_2Cl.CH(OC_2H_5)_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von Chlor in kaltgehaltenen 80procentigen Alkohol (LIEBEN, A. 104, 114); aus Dichloracetal $(CH_2Cl.CHCl.OC_2H_5)_2$ und Natriumalkoholat (LIEBEN, A. 146, 193) oder durch Sieden des Kochen von Dichloräther mit dem doppelten Volumen absoluten Alkohol (P. MAZZARRA, B. 6, 1202); aus (symmetrischem?) Dichloräthylen $C_2H_2Cl_2$ und alkoholischem Natriumalkoholat bei 40—50° (KLIEN, J. 1876, 336). — Flüssig; Siedep.: 156°, spec. Gew. = 1,0418 bei 0°, = 1,026 bei 15° (KLIEN). Zersetzt sich beim Kochen in Natriumalkoholat in C_2H_5Cl und Alkohol. Geht beim Erhitzen mit Natriumalkoholat auf 1 Mol. in Aethylglykolacetal $C_6H_5(OC_2H_5)_3$ über. — Natrium erzeugt Vinyläthyläther, wahrscheinlich neben Aethylglykolacetal (WISLICENUS, A. 192, 106).

Dichloracetal $C_6H_{11}Cl_2O_2 = CHCl_2.CH(OC_2H_5)_2$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Chlor auf 80procentigen Alkohol (LIEBEN); aus Trichloräther $CHCl_2.CHCl.OC_2H_5$ und Natriumalkoholat (JACOBSEN, B. 4, 217) oder auf Acetal (PINNER, B. 5, 148). *Bestimmung.* Man behandelt 2 Thle. absoluten Alkohol und 2 Thle. H_2O mit 3 Thln. H_2 , 3 Thln. Braunstein, destillirt $\frac{2}{3}$ ab und leitet unter guter Kühlung, zuletzt im Sonnenlicht, Chlor ein, bis zur beginnenden Trübung. Man fällt mit 3—4 Vol. H_2O und fraktionirt. Neben entstehen Mono- und Trichloracetal (KREY, J. 1876, 474). — Siedep.: 183—184° (LIEBEN, A. 179, 33); spec. Gew. = 1,1383 bei 14° (LIEBEN). Giebt beim Destilliren mit 4 Vol. conc. H_2SO_4 Dichloraldehyd (PATERNO, A. 149, 372; JACOBSEN), ebenso beim Erhitzen mit 1½ Vol. HCl (spec. Gew. = 1,19) auf 150° (KREY). Beim Behandeln mit conc. Schwefelsäure entsteht ein schön krystallisirter Körper $C_6H_5Cl_2O_2$, der bei 100° schmilzt (GRABOWSKY, B. 6, 1071). — PCl_5 erzeugt Trichloräther $CHCl_2.CHCl.OC_2H_5$ (Siedep.: 167—168°) (KREY). — Zinkäthyl wirkt auf Dichloracetal nach der Gleichung $2CHCl_2.CH(OC_2H_5)_2 + 3Zn(C_2H_5)_2 = 4C_2H_6 + 2(C_2H_5)_2O + 2C_2H_5Cl + ZnCl_2$ (PATERNO, A. 150, 134). — Natriumalkoholat erzeugt Glyoxalacetal $CH(OC_2H_5)_2$ (PINNER, B. 5, 151). — Nach PINNER, (A. 179, 34) wird Dichloracetal mit conc. H_2SO_4 total zerstört und giebt mit conc. Salpetersäure nur Essigsäure, nicht chloroessigsäure. Dies würde auf eine ganz andere Constitution hinweisen. Wahrscheinlich liegt hier ein Isomeriefall vor.

Trichloracetal $C_6H_9Cl_3O_2$. 1. Verbindung $CHCl_2.CCl(OC_2H_5)_2$ (?). *Bildung.* Bei der Einwirkung von Chlor auf 80procentigen Alkohol. Lässt sich nur mit Wasser dämpfen unzersetzt destilliren (PATERNO, A. 150, 255). Krystallisirt aus Alkohol oder Aether in caffenähnlichen, monoklinen Nadeln. Schmilzt bei 83° (KREY) und zerfällt nicht unzersetzt bei 230°. Giebt mit Schwefelsäure erhitzt Chloral (?). — 2. Verbindung $CCl_3.CH(OC_2H_5)_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von Chlor in Alkohol (von 75% Alkohol) oder beim Behandeln von Chloralalkoholat $C_2HCl_3O.C_2H_5O$ mit Chlor bei 80° (BYASSON, B. 304). — Flüssig; Siedep.: 197°; spec. Gew. = 1,288. 1 Liter Wasser löst kaum 1 g. — In jedem Verhältnisse löslich in Alkohol, Aether, Glycerin ... Beim Erhitzen für sich oder mit conc. Schwefelsäure wird wasserfreies Chloral gebildet. Alkalien wirken kaustisch. Offenbar ist mit diesem Körper identisch das Trichloracetal, welches WÜRTZ und POLLI (J. 1872, 438) bei anhaltendem Kochen von Tetrachloräther $CCl_4.CHCl(OC_2H_5)_2$ in Alkohol erhielten. Für den auf diese Weise dargestellten flüssigen Körper beobachtet PATERNO, PISATI (J. 1872, 303) den Siedep.: 204,8° bei 758 mm und das spec. Gew. = 1,2813 bei 0°, = 1,2655 bei 15,2°, = 1,1617 bei 99,9°.

Pentachloracetal $C_6H_5Cl_5O_2 = CCl_3.CH(OC_2H_5)_2$ hat FRIEDEL (B. 8, 642) bei den Rückständen der Chloralbereitung aufgefunden. Es ist eine bei 186—189° siedende Flüssigkeit, welche, mit festem Kali erhitzt, in HCl und ein Oel $C_6H_5Cl_4O_2 = CCl_2:C(OC_2H_5)_2$ (Siedep.: 153—159°) zerfällt. Schwefelsäure scheidet aus Pentachloracetal Chloral aus.

Monobromacetal $C_6H_{13}BrO_2 = CH_2Br.CH(OC_2H_5)_2$ (PINNER, B. 5, 149). *Bildung.* Aus Acetal und Brom; aus Dibromäther $CH_2Br.CHBr.OC_2H_5$ und Natriumalkoholat (WISLICENUS, A. 192, 112). — Nicht unzersetzt bei 170° siedende Flüssigkeit. Bei Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge auf 160—180° entsteht Glykolacetal $C_6H_5(OC_2H_5)_3$, und mit conc. Natriumalkoholatlösung bei 160° Aethylglykolacetal $CH_2(OC_2H_5).CH(OC_2H_5)_2$.

6. Aethylidendiisoamyläther $C_{12}H_{26}O_2 = CH_3.CH(OC_5H_{11})_2$. *Bildung.* 1 Vol. Aethylaldehyd und 5 Vol. Isoamylalkohol werden mit SO_2 gesättigt und dann mit 1 Vol. conc. Schwefelsäure auf 80° erwärmt. — Siedep.: 210,8° (cor.); spec. Gew. = 0,8347 bei 15° (ALSBERG).

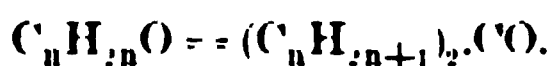
7. Amylidendimethyläther $C_7H_{16}O_2 = C_4H_9.CH(OCH_3)_2$ bildet sich, neben Amylamylen, aus 1 Vol. Isovaleraldehyd, 2,5 Vol. Holzgeist und 0,5 Vol. Essig. Siedep.: 124°; spec. Gew. = 0,852 bei 10° (ALSBERG).

mylidendiäthyläther $C_9H_{18}O_2 = C_4H_9 \cdot CH(OC_2H_5)_2$. *Bildung.* Aus 1 Vol. Isoaldehyd, 4 Vol. Alkohol und 1 Vol. Essigsäure. — Siedep.: $158,2^\circ$; spec. Gew. = 0,835 (ALSBERG).

mylidiisoamyläther $C_{11}H_{22}O_2 = C_4H_9 \cdot CH(OC_3H_7)_2$. *Bildung.* Aus 1 Vol. aldehyd, 3 Vol. Isoamylalkohol und 1 Vol. Essigsäure. — Siedep.: $240-255^\circ$; $\rho_w = 0,849$ bei 7° . Entsteht auch bei der Einwirkung von Aetzkalk auf Isoaldehyd (?) (ALSBERG).

amyldenäthylisoamyläther $C_{11}H_{20}O_2 = C_4H_9 \cdot CH \begin{smallmatrix} OC_2H_5 \\ OC_3H_7 \end{smallmatrix}$. *Bildung.* Bei der Wirkung von Natrium auf eine ätherische Lösung von Isovaleriansäureäthylester (GREI- 1866, 465). — Siedep.: $200-210^\circ$; spec. Gew. = 0,875 bei 13° .

XXIX. Ketone



Indem das Hydroxyl der Säuren durch ein Alkoholradikal vertreten, so entstehen die d. h. Verbindungen von CO mit 2 Alkylen. Ist das Kohlenoxyd hierbei zweifach einem gleichen Alkyl verbunden, so hat man ein einfaches Keton, im entgegengesetzten Falle ein gemischtes Keton.

Einfache Ketone entstehen bei der trocknen Destillation der Calciumsalze: $(CH_3 \cdot CO \cdot O)_2Ca \rightarrow 2CH_3 \cdot CO + CaCO_3$. Glüht man ein äquivalentes Gemisch verschiedener Kalksalze, erhält man ein gemischtes Keton $(CH_3 \cdot CO \cdot O)_2Ca + (C_2H_5 \cdot CO \cdot O)_2Ca = 2CH_3 \cdot CO \cdot C_2H_5$. Ist hierbei das eine Salz Calciumformiat $([H \cdot COO]_2Ca)$, so entstehen die Ketone, da in diesem Falle ein Wasserstoffatom, statt eines Alkyls, an das Kohlenoxyd tritt. — Bei der Destillation der Calciumsalze entstehen stets Nebenprodukte. So FITTIG (A. 110, 17) aus Calciumacetat, außer C_4H_8O , noch die Homologen $C_5H_{10}O$ (Siedep.: 76°), $C_6H_{12}O$ (Siedep.: $90-95^\circ$) und Dumasin $C_7H_{14}O$. — LIMPRICHT (A. 108, 108), wiewohl aus Calciumbutyrat, außer Butyron C_4H_8O , noch $C_5H_{10}O$ (Siedep.: 180°), $C_6H_{12}O$ (Siedep.: 222°) und FRIEDEL (A. 108, 122) bei der gleichen Reaktion außerdem $C_7H_{14}O$ (Siedep.: 95°), $C_8H_{16}O$ (Siedep.: 111°) und $C_9H_{18}O$ (Siedep.: 128°). Calciumacetat giebt bei der Destillation wesentlich Valeraldehyd und wenig Keton. Seit man neben Essig- und Buttersäure höhere und niedrigere Homologe nachgewiesen hat, sind diese Nebenprodukte zum Theil durch Verunreinigungen der Säuren entstanden und sind daher gemischte Ketone. Doch auch die Calciumsalze der reinen Säuren liefern beim Destilliren Nebenprodukte.

Eine zweite allgemeine Bildungsweise der Ketone beruht auf der Einwirkung von Säurechloriden auf Zinkalkyle (FREUND, A. 118, 1). $2C_nH_{2n+1} \cdot COCl + Zn(C_nH_{2n+1})_2 = C_nH_{2n+1} \cdot CO + ZnCl_2$. Doch muss das Einwirkungsprodukt sofort mit Wasser zerlegt werden, weil sonst tertiäre Alkohole entstehen. Die Darstellung der Zinkalkyle kann umgangen werden, wenn man Zinknatrium, Alkyljodür und Säureanhydrid benutzt (Z. 1870, 104).

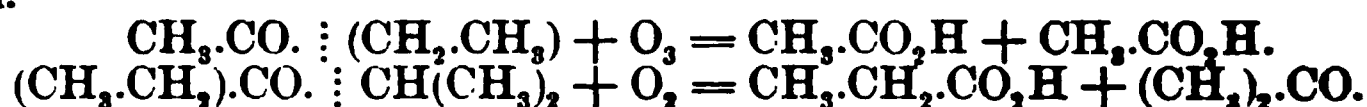
Einfache Ketone entstehen ferner bei der Oxydation secundärer Alkohole $(C_nH_{2n+1})_2 \cdot CH \cdot OH + O = (C_nH_{2n+1})_2 \cdot CO + H_2O$ und der tertiären Oxyssäuren $C_nH_{2n}O_3 \rightarrow (C_nH_{2n+1})_2 \cdot CO + H + O = (C_nH_{2n+1})_2 \cdot CO + CO_2 + H_2O$. — Die Ester der Ketoncarbonsäuren zerfallen beim Kochen mit Alkalien in Alkohol, CO_2 und Ketone. $(CH_3 \cdot CO \cdot O)_2 \cdot C_2H_5 + H_2O = C_2H_5 \cdot OH + CO_2 + CH_3 \cdot CO \cdot OH$ (GEUTHER). Auch durch Erhitzen von Natriumalkoholaten, in Gegenwart von Salzen, in einem Strome von Kohlenoxyd können Ketone (gesättigte und ungesättigte) gebildet werden. Beim Ueberleiten von Kohlenoxyd durch ein Gemenge von Natriumalkoholat und Natriumacetat werden die Ketone C_4H_8O und $C_5H_{10}O$ (?) erhalten. Ebenso aus Natriumisoamylat und NaOH die Ketone $C_6H_{12}O$ und $C_{11}H_{22}O$; aus Natriumisovalerianat und Natriumalkoholat die Ketone: $C_5H_{10}O$, $C_{11}H_{22}O$ (?) u. a. (GEUTHER, A. 202, 288).

Die niederen Homologen der Ketone sind unzersetzt siedende, aromatisch riechende Flüssigkeiten. Die höheren Homologen (von $C_{11}H_{22}O$ an) sind fest und krystallisirbar. Die niederen sind isomer mit den Aldehyden und haben viele Eigenschaften mit letzteren gemein.

Man kann die Ketone als Aldehyde betrachten, in denen ein Wasserstoffatom durch ein Alkyl vertreten ist. Bei der Ameisensäure fällt der Aldehyd mit dem Keton zusammen. Wie die Aldehyde verbinden sich viele Ketone mit Alkalidisulfiten zu schweren Verbindungen, jedoch nur solche Ketone, welche eine Methylgruppe enthalten (A. 157, 262). Diese Verbindungen zeigen ein den Aldehydverbindungen durchwegs ähnliches Verhalten. Durch PCl_5 wird in den Ketonen der Sauerstoff gegen zwei Chlor ausgetauscht. Durch Natriumamalgam (und Wasser) gehen die Ketone

in secundäre Alkohole über. Hierbei entstehen aber zugleich tertiäre Glykole (PESKEL) $2(C_nH_{2n+1})_2CO + H_2 = (C_nH_{2n+1})_2C(OH).C(OH).(C_nH_{2n+1})_2$. Ammoniak wirkt sehr auf Ketone ein, als wie auf Aldehyde.

Sehr scharf unterscheiden sich die Ketone von den Aldehyden durch ihr Verhalten gegen Oxydationsmittel. Die Ketone reduciren nicht eine ammoniakalische Silberlösung. Chromsäurelösung wirkt zwar oxydirend ein, aber langsam und unter Bildung von Säuren mit weniger Kohlenstoffatomen im Molekül, als im angewandten Keton. (Man verwendet am besten ein Gemisch von 3 Thln. $K_2Cr_2O_7$, 1 Thl. H_2SO_4 und 10 Thln. H_2O). Je größer das Molekulargewicht eines Ketons ist, um so schwieriger wirken Oxydationsmittel ein (HERCZ, A. 186, 270). — Im Allgemeinen verläuft die Reaktion so, dass das kohlenstoffärmere Alkyl beim CO bleibt, während das andere Alkyl in eine Säure mit gleichviel C-Atomen übergeht. $(C_5H_{11})CO(CH_3) + O_3 = C_5H_{10}O_2 + CH_3.CO_2H$. Es hängt hier alles von der Constitution des Alkyls ab (POPOW, A. 161, 285). Sind die mit dem CO (Carbonyl) verbundenen C-Atome mit einer ungleichen Anzahl Wasserstoffatomen vereinigt (unsymmetrische Ketone), so bleibt das H-reichere C-Atom beim Carbonyl. Das andere Alkyl oxydirt sich weiter: ist es ein primäres Alkyl, so geht es in die Säure mit gleichem C-Gehalt über. Ist das zweite Alkyl secundäres, so geht es zunächst in ein Keton über, das dann weiterer Oxydation unterliegen kann.



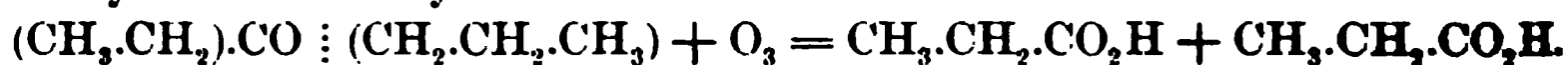
Ist das zweite Alkyl ein tertiäres oder aromatisches, so bleibt es stets mit dem Carbonyl verbunden:



Methylphenylketon Benzoësäure



Wenn die beiden mit dem Carbonyl vereinigten Alkyle von gleicher Ordnung (primäre oder secundäre) (symmetrische Ketone), aber von ungleicher Länge sind, so bleibt das kürzere Alkyl beim Carbonyl.



Sind die Alkyle von gleicher Ordnung und gleicher Länge, so bleibt natürlich eins davon beim Carbonyl:



Sind die Alkyle von gleicher Ordnung, gleichem C-Gehalt, aber verschiedener Constitution, so wird wahrscheinlich dasjenige Alkyl beim Carbonyl bleiben, in welchem das weitaus am weitesten entfernte Kohlenstoffatom vom Carbonyl am weitesten entfernt ist (POPOW).

$\begin{matrix} CH_3 \\ C_4H_9 \end{matrix} > CH.CH_2. : CO.CH_2.CH_2.CH(CH_3)_2 + O_3 = \begin{matrix} CH_3 \\ C_4H_9 \end{matrix} > CH.CO_2H + (CH_3)_2.CH.CO_2H.$ Das Verhalten derjenigen Ketone, welche Methyl oder ein aromatisches Alkyl (z. B. Phenyl) enthalten, giebt ein Mittel ab, die Constitution der Fettsäuren festzustellen (POPOW, A. 162, 151). Es handele sich z. B. um die Erforschung der in der Valeriansäure enthaltenen Säure $C_5H_{10}O_2$. Man bindet dieselbe an Kalk und destillirt das Calciumsalz mit einer äquivalenten Menge Calciumbenzoat. $(C_4H_9.CO)_2Ca + (C_6H_5.CO)_2Ca = 2C_4H_9.CO.C_6H_5 + 2CaCO_3$. Das erhaltene, gemischte Keton wird mit Chromsäure gemischt oxydirt. Man erhält Benzoësäure und Isobuttersäure, leicht kenntlich durch charakteristischen Calciumsalze. Also ist $C_4H_9.CO.C_6H_5 = (CH_3)_2.CH.CH_2.CO.C_6H_5$, das in der Valeriansäure enthaltene Radikal C_4H_9 Isobutyl.

Beim Behandeln von Ketonen mit concentrirter Salpetersäure entstehen Dinitroverbindungen der normalen Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2} . Propion $(C_2H_5)_2CO$ liefert Dinitropropion Butyron $(C_3H_7)_2CO$ -- Dinitropropan $CH_3.CH_2.CH(NO_2)_2$ (CHANCEL, Bl. 31, 503).

1. Dimethylketon (Aceton) $C_3H_6O = CH_3.CO.CH_3$. *Vorkommen.* Im Harn bei Diabetes mellitus (Acetonurie) (PETTERS, KAULICH, BETZ, J. 1861, 805) neben Wein (MARKOWNIKOW, Z. 8, 14; A. 182, 362). — *Bildung.* Bei der trocknen Destillation des Holzes (daher im rohen Holzgeist) und der Citronensäure; bei der Oxydation Citronensäure mit Uebermangansäure (PÉAN, J. 1858, 585); bei der Destillation Zucker oder Gummi mit Kalk (FRÉMY, A. 15, 279). Aus β -Monobrompropylen $CH_3.CHBr.CH_2Br$ mit HgO und Essigsäure bei 100° (LINNEMANN, A. 138, 125), oder aus β -Brompropylen und 20 Vol. H_2O bei 190° ; aus Propylenbromid $CH_3.CHBr.CH_2Br$ und 6 Vol. H_2O bei 180° . Propylenchlorid mit 20 Vol. H_2O auf 210° erhitzt, giebt Aceton und Propionaldehyd (LINNEMANN, A. 161, 58). — β -Chlorpropylen $CH_3.CCl.CH_2$ wird von H_2SO_4 unter Entwicklung von HCl absorbirt. Destillirt man das Produkt mit Wasser,

Aceton über (OPPENHEIM, *A. Spl.* 6, 365). Aceton entsteht, neben Mesitylen, beim Destilliren der Lösung von Allylen $\text{CH}_2\text{C}:\text{CH}$ in conc. H_2SO_4 mit Wasser (*B.* 8, 367); aus Chloracetyl und Zinkmethyl (FREUND). — *Darstellung.* Durch Ueberleiten von Baryumacetat; Calciumacetat muss höher erhitzt werden und liefert daher Nebenprodukte. Vom Holzgeist trennt man das Aceton durch Destilliren über CaCl_2 oder besser Ueberleiten von Acetonnatriumdisulfit. Man kann auch den Holzgeist an eine Säure (Oxal- oder Essigsäure) binden. Chamäleonlösung ist in der Kälte ohne Wirkung auf Aceton und zur Reinigung des Acetons benutzt werden (PÉAN). Rohes, saurehaltiges Aceton wird mit Wasser gelöst, nöthigenfalls filtrirt, destillirt und über CaCl_2 entwässert. — Eine charakteristisch riechende Flüssigkeit. Siedep.: $56,3^\circ$ (REGNAULT), $56,53^\circ$ (cor.) (THORPE, *12*); spec. Gew. = 0,8144 bei 0° ; = 0,79945 bei $13,9^\circ$ (KOPP, *A.* 64, 214); = 0,791 bei 0° (gegen Wasser von 4°); Ausdehnungscoefficient: THORPE. Mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar. Beim Ueberleiten über glühenden Aetzkalk entstehen Wasser und Essigsäure. Dieselben Produkte erzeugt sehr leicht ein Gemenge von Aceton und Wasser bei 100° (LINNEMANN). Mit stark erhitztem ZnCl_2 in Berührung, entsteht (wenig C_6H_6 , C_8H_{10} ...), kein Mesitylen, aber Hexamethylbenzol (GREENE, *2*). Liefert beim Erhitzen mit Zinkstaub Wasserstoff, CO , C_2H_4 und etwas Aceton (*M.* 1, 691). Chromsäure (oder KMnO_4 — HERCZ, *A.* 186, 259) oxydirt zu Essigsäure und Ameisensäure (resp. CO_2). PCl_5 erzeugt β -Propylenchlorid $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCl}$, Isopropylenchlorid $\text{CH}_3\text{CHClCH}_3$. Ebenso wirkt PCl_5Br unter Bildung von β - $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHBr}$. — Beim Destilliren von Aceton mit Chlorkalk entsteht Chloroform.

Verbindungen des Acetons. Aceton-Quecksilberoxyd $2\text{C}_3\text{H}_6\text{O} \cdot 3\text{HgO}$. *Bildung.* Man versetzt Aceton mit Sublimat und schwacher Kalilösung, dialysirt die filtrirte Lösung und fällt die im Dialysator zurückbleibende Lösung mit Essigsäure (REYNOLDS, *54*). — Gelatinöser Niederschlag, der beim Trocknen harzig wird. Die Lösung wird gelatinirt auch beim Erhitzen oder Stehen.

Chlorplatin $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O} \cdot \text{PtCl}_2$ erhielt ZEISE (*A.* 33, 29) in gelben Krystallen beim Ueberleiten von Aceton mit Platinchlorid. (Ist vielleicht eine Verbindung des Mesitylens mit Aceton).

Borsäure-Aceton $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}(\text{BHO})_2$. *Bildung.* Entsteht neben Fluorborsäure-Aceton und Wasserstoff (C₃H₆O₂ [?], Siedep.: $162\text{--}165^\circ$ und C₃H₆O₃ [?], Siedep.: 130°) beim Ueberleiten von Aceton mit Fluorborgas und Destilliren des Produktes (LANDOLPH, *B.* 12, 12). Bleibt im Kältegemisch flüssig. Siedep.: 50° . Raucht stark an feuchter Luft. Leuchtet grüner Flamme. Zerfällt mit Wasser sofort unter Abscheidung von Borsäure. **Fluorborsäure-Aceton** $\text{C}_3\text{H}_6\text{O} \cdot \text{H}_2\text{F}_2\text{B}_2\text{O}_4$. *Bildung.* Aus BF_3 und Aceton (*M.* 1, 691). — Siedep.: $120\text{--}122^\circ$. Bleibt im Kältegemisch flüssig. Verhält sich wie Aceton.

Borsäure-Aceton $\text{C}_3\text{H}_6\text{O} \cdot \text{H}_2\text{F}_2\text{B}_2\text{O}_4$. *Bildung.* Aus BF_3 und Aceton (*M.* 1, 691). — Kleine Schuppen. Schmelzp.: 36° ; Siedep.: $90\text{--}92^\circ$. Verhält sich gegen Wasser wie Borsäure-Aceton.

Ammonium- und Alkalidisulfite (LIMPRICHT, *A.* 93, 238). $\text{C}_3\text{H}_6\text{O} \cdot \text{NH}_4 \cdot \text{HSO}_3$. Blättchen (DELER, *A.* 111, 307). — $\text{C}_3\text{H}_6\text{O} \cdot \text{NaHSO}_3$. *Darstellung.* Man schüttelt Aceton mit concentrirter Lösung von Natriumdisulfit. — Blättchen, in Wasser ziemlich leicht löslich, schwerer in Alkohol. Entwickelt beim Kochen mit Sodalösung Aceton. — $\text{C}_3\text{H}_6\text{O} \cdot \text{KHSO}_3$.

Schwefelsäure-Aceton $\text{C}_3\text{H}_6\text{SO}_4 = \text{CH}_3\text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{HSO}_3$. *Bildung.* Aus Chloraceton (*B.* 12, 12). (BENDER, *Z.* 1870, 162). — Syrup; wird von verdünnten Mineralsäuren in Wasser gelöst, nicht angegriffen. Beim Glühen des Kaliumsalzes mit KCN entsteht krystallinischer Aceton.

Bariumsalz $\text{C}_3\text{H}_6\text{SO}_4$. Blättrige Krystalle (aus Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol. — $\text{BaA}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Blättchen. — $\text{PbA}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Sehr leicht lösliche Blättchen. — 140° . — $\text{CuA}_2 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Bläulichgrüne Blättchen.

Säure $\text{C}_3\text{H}_6\text{SO}_4$ entsteht auch bei der Einwirkung von conc. Schwefelsäure auf Aceton (WILDE, *A.* 127, 174).

Phosphorige Säure $\text{C}_3\text{H}_6\text{O} \cdot \text{HPO}_3$. *Bildung.* Bleibt bei der Destillation von Aceton mit Jod und Phosphor zurück (MULDER, *J.* 1864, 329). — $\text{Ba}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O} \cdot \text{HPO}_3)_2$. Löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — Durch 24stündiges Kochen von Aceton mit Phosphor erhielt ZEISE (*A.* 43, 67) drei phosphorhaltige, amorphe Säuren von unbekannter Zusammensetzung.

Ammoniakabkömmlinge des Acetons. Ammoniak verbindet sich, schon in der Kälte, mit Aceton unter Abscheidung von Wasser. Viel rascher erfolgt die Vereinigung

bei 100°. Man erhält dabei Basen: Diacetonamin $C_6H_{13}NO$, Triacetonamin $C_9H_{19}NO$ u. a. — Mit Methylamin verbindet sich Aceton zu Methyldiacetonamin $C_7H_{15}NO$ u. a. Basen; mit Dimethylamin entsteht nur Dimethyldiacetonamin $C_8H_{17}NO$.

Diacetonamin $C_6H_{13}NO = NH_2.C(CH_3)_2.(CH_3.CO.CH_3)$. *Darstellung.* Mit NH_3 gesättigtes Aceton wird nach 3—4 Wochen auf die zur Bildung von saurem Salz nöthige Menge pulverisirter Oxalsäure und einer dem Aceton gleichen Menge Alkohol (HEINTZ, A. 189, 1) gegossen. Man vermeidet hierbei Erwärmung und destillirt, ohne zu filtriren, bis das Thermometer auf 77° steht. Nun wird kochendheiss filtrirt: Ammoniumoxalat bleibt unlöslich und aus dem Filtrat krystallisirt das Dioxalat des Diacetonamins. In der Mutterlauge ist noch etwas desselben Salzes sowie andere Basen (SOKOLOW, LATSCINOW, B. 7, 1384). — Das zum Sieden erhitzte Aceton wird Ammoniakgas geleitet. Die Gase passiren ein auf 100° wärmtes Rohr und werden dann condensirt. Das Destillat neutralisirt man mit Schwefelsäure, welche mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt ist, filtrirt das gefällte Ammoniumoxalat ab und verdunstet das Filtrat im Wasserbade zur Trockne, nachdem das Aceton vorher destillirt ist. Der Rückstand wird mit absolutem Alkohol ausgekocht. Beim Erkalten krystallisirt Diacetonaminsulfat (HEINTZ, A. 174, 154).

Das freie Diacetonamin kann aus den Salzen durch Zusatz von conc. Natronlauge und Schütteln mit Aether gewonnen werden. Es ist eine stark alkalisch riechende Flüssigkeit, leichter als Wasser und darin wenig löslich, in der Kälte mehr wie in der Wärme. Beim Destilliren zerfällt es zum grössten Theile in NH_3 und Mesityloxyd C_6H_6O . Umgekehrt verbindet sich Mesityloxyd sehr leicht mit NH_3 zu Diacetonamin: $C_6H_6O + NH_3 = C_6H_{13}NO$. Die Salze des Diacetonamins zerfallen beim Behandeln mit Kaliumnitrit in Mesityloxyd und Diacetonalkohol $C_6H_{12}O_2$. — Bei der Oxydation von Diacetonaminsulfat mit Chromsäuregemisch entstehen Ameisensäure, Essigsäure, Trimethylenglycol, Amidodimethylpropionsäure $C_5H_{11}NO_2$ und wenig Amidodimethylsuccinsäure (HEINTZ, A. 198, 45).

$C_6H_{13}NO.HCl$. Krystallisirt aus Alkohol in rhombischen Prismen. In Alkohol leicht löslich. Zerfällt bei der trocknen Destillation in Salmiak und Mesityloxyd (HEINTZ, A. 175, 256). $(C_6H_{13}NO.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Orangerothe, monokline Prismen, in kochendem Alkohol schwer löslich, leicht in Wasser. Die mit einigen Tropfen rauchender Salzsäure versetzte Lösung des Salzes in kochendem, absoluten Alkohol zersetzt sich an der Sonne. Aether fällt dann ein Salz $2(C_6H_{13}NO.HCl).PtCl_4$, welches aus absolutem Alkohol in rothen Krystallen anschießt. Es ist sehr leicht in Wasser, sehr schwer in kaltem Alkohol. — $(C_6H_{13}NO)_2.H_2SO_4$. Krystallisirt aus Alkohol in monoklinen Krystallen. Es ist in Alkohol sehr leicht und in Wasser noch löslicher. Dioxalat $C_6H_{13}NO.C_2H_2O_4 + H_2O$. Monokline Prismen, sehr leicht löslich in heissem Wasser, ziemlich schwer in kaltem. Kochender Alkohol löst es ziemlich leicht, beim Erkalten scheidet sich das Salz fast vollständig aus. — Das neutrale Oxalat $(C_6H_{13}NO)_2.C_2H_2O_4$ krystallisirt in monoklinen Tafeln. Es ist auch in kaltem Wasser sehr leicht löslich, in kochendem Alkohol schwerer als das saure Salz. — Das Pikrat $C_6H_{13}NO.C_6H_3(NO_2)_3O.H_2O$ bildet goldgelbe, in kaltem Wasser ziemlich schwer lösliche Nadeln.

Carbylodiacetonamin $C_7H_{14}N_2O = C_6H_{13}NO.HCN$. *Bildung.* Das saure Salz dieser Base entsteht, neben wenig Amidodimethylessigsäure $(NH_2)_2C(CH_3)_2.CO_2H$ und dem isomeren Salz des Nitrilodiacetonamins, beim 10stündigen Erhitzen der Lösung von salzsaurem Diacetonamin in wässriger Blausäure auf 120° (HEINTZ, A. 192, 340). — Rhombische Prismen. Leicht löslich in Wasser. Löst sich schwer in Alkohol unter Zersetzung und Abscheidung von Blausäure. Zerfällt beim Kochen mit rauchender Salzsäure in NH_4Cl und Amidotrimethylbutylaktid $C_7H_{13}NO_2$.

Nitrilodiacetonamin $C_7H_{14}N_2O$. *Bildung.* Siehe Carbylodiacetonamin (HEINTZ, A. 192, 342). — Die freie Base krystallisirt. Sie löst sich leicht in Wasser, schwer in Aether und zieht CO_2 aus der Luft an. Von der isomeren Base unterscheidet sie sich dadurch, dass sie beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 100—110° unverändert bleibt. Beim Kochen mit Baryt entstehen aber NH_3 und Amidotrimethylbutylaktid, Amidotrimethyloxybuttersäure. — $(C_7H_{14}N_2O.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbe rhombische Prismen. Schwer löslich in Wasser. — Oxalat $(C_7H_{14}N_2O)_2.C_2H_2O_4$. Kleine Krystalle. Ziemlich leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

Diacetonalkamin $C_6H_{15}NO = NH_2.C(CH_3)_2.(CH_3.CH[OH].CH_3)$ (HEINTZ, A. 190, 290). *Bildung.* Bei der Reduktion von Diacetonamin. — *Darstellung.* Salzsaurer Diacetonamin wird in mit wässrigem Ammoniak verdünntem Alkohol gelöst und allmählich Natriumamalgam zugesetzt. Man neutralisirt mit HCl , verdunstet im Wasserbade und zieht den Rückstand mit absolutem Alkohol aus. Der Alkohol wird verdunstet, das salzsaure Salz mit Natronlauge versetzt und mit Aether ausgeschüttelt.

Diacetonalkamin ist eine schwach ammoniakalisch riechende Flüssigkeit, mit Wasser in jedem Verhältniss mischbar. Siedep.: 174—175°. Zieht an der Luft CO_2 an, N

saure Nebel. — Das salzsaure Salz ist ein Syrup. — $(C_6H_{16}NO.HCl)_2.PtCl_4$. rhomboedrische, trikline Krystalle, in heißem Wasser leicht löslich.

oxalsäurediacetonamin $C_6H_{13}NO.HCN$. *Bildung.* Das salzsaure Salz $(O.HCN).HCl$ dieser Verbindung entsteht beim Erhitzen einer concentrirten Lösung von saurem Diacetonamin mit Blausäure auf 120° (HEINTZ, A. 189, 231). — Es bildet rhomboedrische Prismen, die sich leicht in Wasser und schwer in Alkohol lösen, unter Zersetzung und Abscheidung von HCN. — Beim Kochen mit conc. Salzsäure tritt Spaltung in Pseudotrimethylbutylaktid $C_7H_{13}NO_2$ und Salmiak ein.

Triacetonamin $C_9H_{17}NO + H_2O = NH \left\langle \begin{smallmatrix} C(CH_3)_2.CH_2 \\ C(CH_3)_2.CH_2 \end{smallmatrix} \right\rangle CO$ (HEINTZ, A. 178, 305).

19. Bei längerem Kochen von Aceton mit einer Lösung von Diacetonamin: $C_6H_{13}NO + O = C_6H_{17}NO + H_2O$. — *Darstellung.* Man leitet NH_3 durch siedendes Aceton (wie oben) und vermischt den Rückstand im Siedegeßäß mit Alkohol und Oxalsäure bis zur schwachen Reaktion. Der Niederschlag wird abgeseigt, in Wasser gelöst und die Lösung im Wasserdampf bis zur Ausscheidung von viel Salz (oxalsaures Triacetonamin), das man heiß abgeseigt. Die Mutterlauge versetzt man mit halb so viel Oxalsäure, als ursprünglich angewendet wurde, dampft zur Trockne, wäscht mit kaltem, absoluten Alkohol und kocht dann mit absolutem Aceton aus. Ungelöst bleibt Triacetonaminsalz; aus der filtrirten, heißen Lösung krystallisirt saures, oxalsäures Diacetonamin. Das aus Wasser umkrystallisirte oxalsäure Triacetonaminsalz hält noch bei 100° isomeren Base. Man zerlegt das Salz mit Aetzkali und schüttelt mit Aether. Das Triacetonamin krystallisirt aus dem Aether zunächst aus, Isotriacetonamin bleibt in der Lösung. Triacetonamin krystallisirt aus wasserhaltigem Aether mit einem Molekül Wasser in rhombischen Tafeln. Aus trockenem Aether krystallisirt es wasserfrei in rhombischen Tafeln.

Es riecht schwach ammoniakalisch, campherartig, löst sich leicht in Wasser und Aceton.

Reagirt schwach alkalisch. Schmilzt wasserhaltig bei 58° , wasserfrei bei $39,6^\circ$. Bei Destillation kann es unzersetzt verflüchtigt werden. Giebt bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch Imidodimethylessigdimethylpropionsäure $C_9H_{17}NO_4$ (HEINTZ, A. 178, 331).

Bei der Einwirkung von Jodäthyl entstehen Aethyl-, Di-, Triäthylamin, $N(C_2H_5)_3J$, Isotriacetonamin u. s. w., aber kein äthylirtes Triacetonamin (HEINTZ, A. 201, 100). —

Triacetonaminhydrochlorid. Leicht löslich in Alkohol. Krystallisirt aus einem Gemisch von Alkohol und Wasser in rhombischen Prismen. — $(C_9H_{17}NO.HCl)_2.PtCl_4 + 3H_2O$. Krystallisirt aus heißem Wasser, worin es leicht löslich ist, in goldgelben Nadeln. Es ist in Wasser schwerer löslich, als das Platin-Diacetonaminsalz. 100 Thle. H_2O lösen bei 14° 9,57 Thle. des wasserfreien Triacetonaminsalzes (HEINTZ, A. 178, 331). Wenig löslich in kochendem Alkohol, mehr auf Zusatz von rauchender Salzsäure. Aus dieser Lösung schießen gelbe, schiefrhombische Prismen des freien Salzes an. Bleibt die salzsaure Alkohollösung an der Sonne stehen, so krystallisirt das Salz $(C_9H_{17}NO.HCl)_2.PtCl_4$ in rothen Nadeln oder in fast schwarzen, schiefrhombischen Prismen. Es ist unlöslich in Alkohol, löst sich aber darin auf Zusatz von Salzsäure. In Wasser ist es bedeutend schwerer löslich, als das $PtCl_4$ -Salz (HEINTZ, A. 174, 144). —

Triacetonaminoxalat. $C_9H_{17}NO_4$. Kleine, hellgelbe Krystalle, geht beim Umkrystallisiren aus heißem Wasser in oxalsäures Salz über. — $(C_9H_{17}NO)_2.H_2(Cr_2O_7)$. Orangerothe Prismen, in Wasser viel schwerer löslich als das neutrale Salz (HEINTZ, A. 198, 87). — Das neutrale oxalsäure Salz $(C_9H_{17}NO)_2$ krystallisirt aus Wasser, worin es leicht löslich, in Nadeln. In heißem Wasser ist es noch leichter löslich (Unterschied von oxalsaurem Diacetonamin). Selbst in kochendem Alkohol unlöslich. — Das saure oxalsäure Salz $C_9H_{17}NO.C_2H_2O_4$ krystallisirt aus Wasser in rhombischen Tafeln. Leicht löslich in Wasser und in wenig verdünntem, kaltem Alkohol, schwer in absolutem Alkohol. Beim Kochen mit Alkohol zerfällt es in neutrales Salz und freie Oxalsäure.

Beim Erhitzen von Triacetonamin mit 8—10 Vol. Salzsäure (1,17) auf 130° entstehen Triacetonamin und NH_3 ; mit rauchender Salzsäure und bei 160° erhält man Dehydrotriacetonamin $C_{14}H_{23}N$, eine ölige, einsäurige Base, deren salzsaures Salz ein in Wasser schwer lösliches Krystallpulver darstellt (HEINTZ, A. 181, 70).

Nitrosotriacetonamin $C_9H_{16}(NO)NO$ (HEINTZ, A. 185, 1; 187, 233). Triacetonamin wirkt wie eine Imidbase. Erwärmt man eine wässrige Lösung von salzsaurem Triacetonamin mit Kaliumnitrit auf 85° , so scheidet sich öliges Nitrosotriacetonamin ab, das beim Erkalten erstarrt. Man löst es in wenig Alkohol bei 50° und vermischt mit Wasser, wobei es in langen Nadeln krystallisirt. — Schmelzp.: $72-73^\circ$; spec. Gew. = 0,84. In Alkohol sehr leicht löslich. Neutral. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser. Erwärmen mit concentrirter Salzsäure entstehen Triacetonamin und kleine Mengen von $C_9H_{17}N_2O$ u. s. w. Zerfällt mit starker Natronlauge glatt in Stickstoff und Kohlenstoff. $C_9H_{16}(NO)NO = C_9H_{14}O + N_2 + H_2O$.

Acetonalkamin $C_8H_{15}NO$ (HEINTZ, A. 183, 303). Lässt man Natriumamalgam auf eine Lösung von Triacetonamin in wässrigem Alkohol einwirken, so erhält man Triacetonamin und wenig Pseudotriacetonalkamin. Die alkalische Lösung wird mit

Salzsäure neutralisirt, der Alkohol abdestillirt und der Rückstand mit Natronlauge setzt. Man schüttelt mit Aether: Triacetonalkamin löst sich, während die Pseudol ungelöst zurückbleibt.

Triacetonalkamin krystallisirt aus Aether in rhombischen oder sechseckigen feinen. Reichlich löslich in kochendem Wasser; in concentrirtem Ammoniak weniger in Wasser. Schmelzp.: $128,5^{\circ}$. Sublimirt. Absorbirt keine Kohlensäure und bildet mit HCl keine Nebel. — Das salzsaure Salz ist in Alkohol schwer löslich und krystallisirt in Nadeln oder quadratischen Tafeln. Das Platindoppelsalz $(C_9H_{19}NO.HCl)_2.PtCl_4$ krystallisiert aus Wasser, worin es sehr leicht löslich ist, in traubigen Aggregaten. Es löst sich selbst in kochendem Alkohol sehr wenig. Beim Behandeln mit HClenthaltendem Alkohol zerfällt es in $PtCl_4$ und das salzsaure Salz. — Ein Doppelsalz mit Triacetonamin $(C_9H_{19}NO.HCl)_2.C_9H_{17}NO.HCl.PtCl_4$ erhielt HEINTZ (A. 183, 317) in rhombischen Tafeln, als eine ungenügend reducirte Lösung von Triacetonamin mit $PtCl_4$ gefällt wurde. Das Salz konnte auch aus seinen Componenten zusammengesetzt werden.

Pseudotriacetonalkamin $C_9H_{19}NO$ ist in Wasser und Aether sehr schwer löslich. Krystallisirt. Schmelzp.: 180° ; sublimirbar. — $(C_9H_{19}NO.HCl)_2.PtCl_4 + 5H_2O$, rhombische Krystalle.

Triacetondiamin $C_9H_{20}N_2O = [NH_2.C(CH_3)_2.CH_2]_2.CO$. *Bildung.* Entsteht in kleiner Menge bei der Einwirkung von NH_3 auf Aceton, in etwas größerer, wenn eine Gemenge von 1 Thl. CS_2 , 1 Thl. Aceton und 2 Thle. concentrirtem wässrigem Ammoniak 4 Wochen stehen bleibt (HEINTZ, A. 203, 336). Zur Isolirung des Triacetondiamins nutzt man die Unlöslichkeit seines sauren Oxalates in Alkohol. In Wasser ist dieses löslicher als Ammoniumoxalat. Ist dem Triacetondiaminsalz nur wenig Ammoniak beigemischt, so lässt sich Letzteres durch partielles Fällen mit $PtCl_4$ fortschaffen. Dickflüssig. In Aether nicht ganz leicht löslich; löslich in Wasser. Zweisäurige Base. Das salzsaure Salz zerfällt bei längerem Kochen mit Wasser in NH_4Cl und salzsaures Triacetonamin. — $C_9H_{20}N_2O.2HCl$. Krystallisirt bei freiwilligem Verdunsten aus Wasser in großen Prismen. Wenig löslich in absolutem Alkohol; — $C_9H_{20}N_2O.2HCl.PtCl_4$. Wenig löslich in kaltem Wasser, reichlich in heißem, unlöslich in Alkohol. — Oxalat $C_9H_{20}N_2O.C_2H_2O_4$. Feine Nadeln. Fast unlöslich selbst in kochendem Alkohol; in Wasser viel leichter als das Binoxalat $C_9H_{20}N_2O.2C_2H_2O_4 + H_2O$. Monokline Prismen (aus Wasser). Reichlich löslich in heißem Wasser, viel weniger in kaltem, unlöslich in kochendem Alkohol und Aether. Zersetzt sich beim Schmelzen.

Vinyldiacetonamin $C_8H_{15}NO = \begin{matrix} H \\ | \\ CH_3 \end{matrix} > C < \begin{matrix} CH_2.CO \\ NH.C(CH_3)_2 \end{matrix} > CH_2 (?)$ (HEINTZ, A. 326; 189, 214; 191, 122). *Bildung:* Entsteht, neben Triacetonamin, beim Behandeln von Aceton mit NH_3 , in Gegenwart von Aldehyd. — *Darstellung:* Man kocht 60 Stunden lang 1 Thl. saures oxalsaures Diacetonamin mit 12 Thln. Alkohol und 10 Thln. Aldehyd. Durch Erhitzen wird das oxalsaure Salz gefällt. — Die freie Base ist flüssig, siedet bei 199° . Erstarrt bei -15° krystallinisch und schmilzt dann bei $+27^{\circ}$. Zerfließt schnell an der Luft. — $(C_8H_{15}NO.HCl)_2.PtCl_4 + 3H_2O$. Flache, kurze Prismen. — $(C_8H_{15}NO)_2.H_2SO_4$. Mikroskopische Nadeln, leicht in Wasser, schwer in Alkohol löslich. — $(C_8H_{15}NO)_2.C_2H_2O_4$. Sehr löslich in Alkohol; — $(C_8H_{15}NO)_4.(C_2H_2O_4)_3$. — Platindoppelsalz mit Triacetonamin: $(C_9H_{19}NO.HCl + C_8H_{15}NO.HCl).PtCl_4 + 2H_2O$. 100 Thl. H_2O lösen bei 14° 8,65 Thle. des freien Salzes.

Dehydrodiacetonamin $C_8H_{11}N (?)$ (HEINTZ, A. 183, 283) ist in den Mutterlaugen bei der Darstellung des sauren oxalsauren Diacetonamins enthalten und geht bei der Destillation derselben mit Alkali über. Das Platindoppelsalz bildet blättrige, in kaltem Wasser äußerst schwer lösliche Krystalle.

Dehydrotriacetonamin $C_9H_{15}N$ (HEINTZ, A. 174, 166; 183, 276) bildet sich neben Di- und Triacetonamin. Wird die Mutterlauge von der Darstellung des sauren oxalsauren Diacetonamins mit Natronlauge destillirt, so gehen Mesityloxyd, Dehydrodi- und -triacetonamin über. Nur die beiden Letzteren lösen sich in verdünnter HCl. Man fällt mit $PtCl_4$ und krystallisirt den Niederschlag aus Wasser um. — Das Platindoppelsalz $(C_9H_{15}N.HCl)_2.PtCl_4$ ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich und krystallisirt daraus in rhombischen Prismen. Die freie Base ist ein gelbes, in Wasser wenig lösliches Oel. Siedep.: 210° . Die Base, sowie ihre Salze, bräunen sich sehr rasch an der Luft durch Oxydation.

Dehydropentacetonamin $C_{16}H_{23}N$ entsteht aus Triacetonamin und rauchender Salpetersäure bei 160° (S. 246).

Methyldiacetonamin $C_7H_{15}NO = CH_3.CO.CH_2.C(CH_3)_2.NH(CH_3)$. *Bildung.* Entsteht beim zweimonatlichen Stehen von mit Methylamin gesättigten Aceton neben anderen Produkten. Die Platindoppelsalze amorph und in Wasser wenig löslich sind (GÖTSCHMANN, A. 183, 38). — *Darstellung.* Das Gemenge von Aceton und Methylamin wird mit alkoholischer

ang gefällt, der Niederschlag der Bioxalate mit Aether-Alkohol gewaschen, dann in Wasser und mit PtCl_4 im Vacuum verdunstet. Den Rückstand wäscht man mit Aether-Alkohol und krystallisiert ihn aus Wasser um. Hierbei scheidet sich zunächst Methyramidoppelsalz (in kleinen Blättchen) ab und dann (beim langsamen Verdunsten) das Methyldiacetonaminsalz in Prismen. — Die freie Base ist sehr unbeständig und zerfällt sofort in Mesityloxyd.

Das salzsaure Salz ist sehr zerfließlich. — $(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{NO}.\text{HCl})_2.\text{PtCl}_4$. Große, hellrothe, rhombische Prismen. 100 Thle. Wasser von 20° lösen 5,5 Thle. Kaum löslich in starkem Alkohol; $\text{H}_{15}\text{NO}.\text{HCl}_2.\text{PtCl}_2$. Entsteht neben dem Platinchloriddoppelsalz bei dessen Darstellung. Kleine Krystalle. — $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{NO}.\text{HCl}.\text{AuCl}_3$. Kurze Prismen. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem Wasser, in Alkohol und Aether. Schmilzt in kochendem Wasser. — Nitrat und Sulfat sind syrupartig. — Neutrales Oxalat $(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{NO})_2.\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$. Undeutlich zerfließliche Krystalle, äußerst schwer löslich in absolutem Alkohol; — Bioxalat $2(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{NO})_2.\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$. Kleine Prismen. Etwas löslich in absolutem Alkohol.

Methyldiacetonamin $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{NO} = \text{CH}_3.\text{CO}.\text{CH}_2.\text{C}(\text{CH}_3)_2.\text{N}(\text{CH}_3)_2$. *Bildung.* Bei eigentlichem Stehen von mit Dimethylamin gesättigtem Aceton (GÖTSCHMANN, A. 1. — *Darstellung.* Man fällt die Lösung mit alkoholischem Platinchlorid, zerlegt den Niederschlag durch H_2S und giebt zur Lösung (die berechnete Menge) Goldchlorid. Hierdurch fällt Dimethyldiacetonamindoppelsalz aus. — Die freie Base zerfällt sofort in Mesityloxyd und Methylamin.

Das salzsaure Salz krystallisiert sehr schwer und ist sehr zerfließlich. — $(\text{C}_8\text{H}_{17}\text{NO}.\text{HCl})_2$. Hellrothe Tafelchen. Löslich in 19 Thln. kalten Wassers. Unlöslich in Aether und in Alkohol; — $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{NO}.\text{HCl} + \text{NH}(\text{CH}_3)_2.\text{HCl} + \text{PtCl}_4$. Gelbrothe Prismen. 100 Thle. Wasser von 20° lösen 4,2 Thle.; unlöslich in absolutem Alkohol und Aether. — $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{NO}.\text{HCl}.\text{AuCl}_3$. goldgelbe Nadeln. 100 Thle. Wasser lösen bei 20° 0,68 Thle. Beim Erwärmen oder Stehen der wässrigen Lösung scheidet sich Gold aus. — Das Nitrat ist sehr zerfließlich und unlöslich in absolutem Alkohol. — Das Sulfat krystallisiert kaum. — Bioxalat $2(\text{C}_8\text{H}_{17}\text{NO})_2.\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$. Krystalle, sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol, kaum in Aether.

Aethyldiacetonamin $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{NO} = \text{CH}_3.\text{CO}.\text{CH}_2.\text{C}(\text{CH}_3)_2.\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)$. *Bildung.* Nach sechsstündigem Erhitzen von mit Aethylamingas gesättigtem Aceton auf 80° . $2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH} + \text{C}_2\text{H}_3.\text{NH}_2 = \text{C}_8\text{H}_{17}\text{NO} + \text{H}_2\text{O}$ (EPPINGER, A. 204, 51). — Man fällt das Produkt mit alkoholischer Platinchloridlösung, wäscht den Niederschlag mit einem Ueberschuß aus 3 Thln. Aether und 1 Thl. Alkohol und entfernt durch Behandeln mit Wasser das leichter lösliche Aethylaminplatin Salz. Eine höher condensirte Acetonbase bildet sich nicht. Lässt man Aethylamin längere Zeit bei 80° auf Aceton einwirken, so wird das Aethylacetondiamin zerstört unter Rückbildung von Aethylamin. Die Aethyldiacetonamin ist höchst unbeständig und zerfällt schon bei gewöhnlicher Temperatur in Aethylamin und Mesityloxyd. $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{NO} = \text{C}_2\text{H}_5.\text{NH}_2 + \text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$.

$\text{H}_{17}\text{NO}.\text{HCl}$. Sehr hygroskopische, kleine Nadeln. Leicht löslich in absolutem Alkohol, unlöslich in Aether. Zerfällt bei $100-105^\circ$ in Mesityloxyd und salzsaures Aethylamin. — $(\text{C}_8\text{H}_{17}\text{NO}.\text{HCl})_2.\text{PtCl}_4$. Hellrothe, längliche, sechsseitige Tafeln. 100 Thle. Wasser von 16° lösen 1 Thl. Salz. Unlöslich in kochendem Alkohol und Aether, löslich in salzsäurehaltigem Alkohol. Bei dieser Lösung dem Sonnenlichte ausgesetzt, so scheidet sich das Salz $(\text{C}_8\text{H}_{17}\text{NO}.\text{HCl})_2.\text{PtCl}_2$ in schwarzbraunen Prismen ab, die im durchfallenden Lichte kirschroth sind. 100 Thle. Wasser von 21° lösen 6,62 Thle. des Salzes; es ist unlöslich in Alkohol und Aether. — $(\text{C}_8\text{H}_{17}\text{NO}.\text{HCl}).\text{AuCl}_3$. Citronengelbe, rhombische Tafeln. 100 Thle. Wasser von 22° lösen 2,48 Thle. Leicht löslich in Alkohol, Aether und in heißem Wasser. Schmilzt in Wasser von über 100° . — $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{NO}_2.\text{H}_2\text{SO}_4$. Nadeln, wenig löslich in Wasser. — Oxalat $(\text{C}_8\text{H}_{17}\text{NO})_2.\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$. Leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol; — Bioxalat $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{NO}.\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$. Krystalle. Ziemlich leicht löslich in Wasser, etwas schwerer in Alkohol. — Pikrat $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{NO}.\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_7$. Blaugelbe Prismen; löst sich nicht schwer in kaltem Wasser, Alkohol oder Aether.

Aethylamin vermag sich nicht mit Aceton zu verbinden (EPPINGER).

Acetonin $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N}_2$ (MULDER, A. 168, 228). Bleibt ein Gemenge von 1 Vol. Aceton, CS_2 und 2 Vol. Ammoniak 10–12 Tage stehen (HLASIWETZ, A. 76, 204), so erhält man gelbe Krystalle von thiokohlensaurem Acetonin $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N}_2.\text{H}_2\text{CS}_3$ („Carbonylamin“). Dasselbe Salz entsteht aus thiokohlensaurem Ammoniak $(\text{NH}_4)_2\text{CS}_3$ und $3\text{C}_2\text{H}_5\text{O} + (\text{NH}_4)_2\text{CS}_3 = \text{C}_8\text{H}_{15}\text{N}_2\text{S}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$. Die Krystalle sind unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und wenig beständig. Sie entwickeln schon beim Kochen mit H_2S , CO_2 und NH_3 . Durch Behandeln mit Säuren resultiren beständigere Salze. $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N}_2.2\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$. Zerfließliche Prismen. — $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N}_2.\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$. Prismen. Das thiocarbinsaure Salz $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N}_2.\text{CH}_3\text{NS}_2$ (= thiocarbinsaures Diacetonamin?) erhält man beim Uebergießen von 30 g $\text{NH}_2\text{CS}_2.\text{NH}_2$ mit 60 g Aceton in gelblichen, unbeständigen, schwer löslichen Krystallen. Das freie Acetonin ist eine sehr unbeständige, alkalisch

reagirende, gelbe Flüssigkeit. HEINTZ (A. 201, 102) erhielt bei Wiederholung von MÜLLER's Versuchen nur Diacetonamin, neben Triacetonamin, einer sehr geringen Menge Triacetondiamin und einer schwefelhaltigen Base.

Thiacetonin $C_3H_5NS_2$ (?) (STÄDELER, A. 111, 311). *Bildung.* Aceton wird allmählich mit NH_3 und mit H_2S gesättigt. Es entstehen mehrere Verbindungen, von denen das Thiacetonin krystallisiert. Es ist leicht löslich in Alkohol und bildet mit Säuren krystallisierende Salze. $3C_3H_6O + NH_3 + 2H_2O = C_3H_5NS_2 + 3H_2O$ (?).

Schwefelhaltige Acetonbase (HEINTZ, A. 203, 236). Gelegentlich der Darstellung von Triacetondiamin (aus Aceton, NH_3 und CS_2) schied die vom Bioxalat dieser Base abfiltrirte alkoholische Lösung beim Abkühlen einen krystallisirten Körper $C_3H_5N_2S_2$, das äthyloxalsaure Salz einer schwefelhaltigen Base, ab. Dieser Körper löste sich in Wasser und Alkohol. Beim Kochen mit Alkalien oder Säuren lieferte er Oxalsäure. Die Base war sehr unbeständig; sie zersetzte sich unter Bildung einer anderen Base $C_3H_5N_2S_2$, deren Platinsalz $(C_3H_5N_2S_2.HCl)_2.PtCl_4$ gelbe, mikroskopische Krystalle bildete.

Blausäureaceton $C_3H_6O.CNH$ (URECH, A. 164, 255). Aceton verbindet sich unter Wärmeentwicklung mit wasserfreier Blausäure zu einer bei 120° siedenden Flüssigkeit, welche mit Silberlösung in $AgCy$ und Aceton zerfällt. Nach monatelangem Stehen zerfällt die Verbindung in das isomere Nitril der Oxyisobuttersäure $(CH_3)_2C(OH).CN$.

Diacetoncyanhydrin $C_7H_{13}NO_2$ entsteht, wenn 1 Mol. KCy mit 2 Mol. Aceton übergossen und 1 Mol. rauchende HCl langsam zugetropft wird. Man schüttelt mit Aether aus. $2C_3H_6O + KCN + HCl = (CH_3)_2C(OH).O.C(CH_3)_2CN + KCl$ (URBACH) — Es ist in H_2O und Alkohol leicht löslich und krystallisiert daraus in dicken Prismen. Sublimirt in Nadeln; verflüchtigt sich mit den Wasserdämpfen. Zerfällt beim Erwärmen mit HCl in NH_4Cl , Aceton und Oxyisobuttersäure. Verbindet sich mit $CaCl_2$ zu $C_7H_{13}N_2O_2.CaCl_2 + 5H_2O$.

Lässt man Salzsäure auf ein Gemisch von KCy , $KCyO$ und Aceton einwirken, entsteht Acetonylharnstoff $C_3H_8N_2O_2$.

Chloracetulminsäure $C_7H_{11}ClO_2$ (HARDY, J. 1863, 330). *Bildung.* Aus Aceton, Chloroform und Natrium. — Braune, klebrige Masse. Zerfällt beim Kochen mit Kaliumacetat in Acetulminsäure $C_7H_{12}O_2$ und Dioxyacetulminsäure $C_7H_{12}O_4$.

Substitutionsprodukte des Acetons. Chlorderivate: BISCHOFF, B. 5, 863, 908, 1329.

Monochloraceton $C_3H_5ClO = CH_3.CO.CH_2Cl$. *Bildung.* Bei der Elektrolyse einer Mischung von Aceton und Salzsäure (RICHE, A. 112, 321); aus Aceton und HCl (MÜLLER); beim Einleiten von Chlor (2 Atome) in gut gekühltes Aceton (MÜLLER, B. 5, 1009); durch Lösen von α -Epidichlorhydrin $CH_2Cl.CCl:CH_2$ in conc. Schwefelsäure und Destilliren der Lösung mit Wasser (HENRY, B. 5, 190). Aus Brompropylen C_3H_5Br oder Chlorpropylen mit HgO und $ClHO$ (LINNEMANN, A. 138, 122). — Bei 119° siedende Flüssigkeit von heftigem, zu Thränen reizenden Geruche. Spec. Gew. = 1,162 bei 15° (LINNEMANN, A. 134, 171). Färbt sich mit überschüssiger Pottasche carminroth. Wird durch Zn und HCl zu Aceton reducirt. Feuchtes Silberoxyd oxydirt es zu Glykol-, Essig- und Ameisensäure. Verbindet sich mit $NaHSO_3$ zu schön krystallisirtem $C_3H_5ClO.NaHSO_3$ (BARBAGLIA, B. 6, 320). Kaliumsulfid bildet Acetonsulfonsäure (GLUTZ) und Kaliumacetat, den Essigsäureester des Brenztraubenalkohols. — Mit alkoholischer Rhodanammونیallösung erhält man eine gut krystallisirte Base $C_3H_7N_3S_2$, die bei 114° schmilzt. $C_3H_5O + 2NH_4.SCN = C_3H_7N_3S_2 + NH_4Cl + H_2O$ (NORTON, TCHERNIAK, Bl. 33, 203).

Nitroschloraceton $C_3H_5(NO)ClO$ (GLUTZ, Z. 1870, 529). *Bildung.* Aus Chloraceton und rauchender Salpetersäure. — Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether und daraus in Prismen oder Täfelchen krystallisierend. Schmelzp.: 110° . Mit H_2O bei 100° erhitzt, entstehen bei 171° schmelzende Krystalle (BARBAGLIA).

Blausäure-Chloraceton $C_3H_5ClO.CNH = CH_3.C \begin{smallmatrix} \swarrow CN \\ \searrow OH \end{smallmatrix} .CH_2Cl$ (BISCHOFF, B. 5, 863).

Bildung. Beim Digeriren von C_3H_5ClO mit Alkohol und starker Blausäure. — In Wasser lösliches Oel, spaltet sich beim Destilliren in seine Componenten; giebt an Natron Blausäure ab. Wird durch starke Salzsäure in Chloroxyisobuttersäure übergeführt.

Dichloraceton $C_2H_4Cl_2O$. 1. Unsymmetrisches Dichloraceton $CH_3.CO.CHO$ (FITTIG, A. 110, 40). *Bildung.* Beim Erhitzen von zweifach-gechlortem Acetylessigsäure mit Wasser auf 180° . $CH_3.CO(CCl_2).C_2H_5 + H_2O = CO_2 + C_2H_5.OH + CH_3.CO.CHO$ (CONRAD, A. 186, 235). Chemisch reines Aceton mit trockenem Chlor, in der Kälte völlig gesättigt, geht fast ganz in Dichloraceton über. Zur Reinigung erhält man das gechlorte Aceton am Kühler einige Stunden im Sieden und fraktionirt hierauf (BORSCHE, FITTIG, A. 133, 112). — Bei 120° siedende, angenehm ätherisch riechende Flüssigkeit.

spec. Gew. = 1,326 bei 0° (THEEGARTEN, *B.* 6, 897); = 1,236 bei 21°. In Wasser wenig löslich. Verbindet sich mit Alkalidisulfiten. PCl_5 erzeugt mit Dichloraceton $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_4$ und wenig $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$. — KHS erzeugt einen gelben zähflüssigen Körper $\text{C}_2\text{H}_3\text{SO}$, dessen alkoholische Lösung mit Bleizucker einen rothen Niederschlag $\text{C}_2\text{H}_3\text{SO} \cdot \text{PbO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ giebt (MULLER, *B.* 5, 1048). — $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_2\text{O} \cdot \text{NaHSO}_3 + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$. Blättchen, leicht löslich in Wasser (FITTIG).

Blausäure-Dichloraceton $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_2\text{O} \cdot \text{HCN}$ (BISCHOFF, *B.* 8, 1333). *Bildung.* Durch längeres Digeriren von Dichloraceton mit starker Blausäure. — Flüssig, zerfällt beim Erhitzen völlig in seine Bestandtheile. Ebenso wirken Alkalien. Salzsäure zerlegt es in H_2 und Dichloracetonsäure $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_2\text{O}_2$. — Beim Versetzen von Dichloraceton mit wässriger KCv -Lösung scheidet sich sofort die Verbindung $2(\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_2\text{O}) \cdot \text{HCN}$ ab, die im Wasser in Krystallbüscheln anschießt (GLUTZ, FISCHER, *J.* 1871, 531).

Beim Chloriren des Acetons erhält man zuweilen ein bei 130–140° siedendes Dichloraceton. Dasselbe ist wahrscheinlich nur eine polymere Modifikation des gewöhnlichen, denn durch wiederholtes Destilliren geht es ganz in das Letztere über (GRABOWSKY, *L.* 8, 148).

2. Symmetrisches Dichloraceton $(\text{CH}_2\text{Cl})_2\text{CO}$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Dichlorhydrin $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2\text{O}$ mit Chromsäuregemisch (GLUTZ, FISCHER, *J.* 1871, 531; MARKOWNIKOW, *Z.* 5, 314). Beim Behandeln von s-Dijodaceton mit AgCl (VÖLKER, *L.* 192, 93). Beim Chloriren von Aceton (BARBAGLIA, *B.* 7, 168); BISCHOFF (*B.* 8, 1332) erhielt beim Chloriren von Aceton kein s-Dichloraceton. — *Darstellung.* Man erhitzt Dichlorhydrin zum Sieden und lässt ziemlich rasch eine 15procentige Lösung von $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ in 5procentiger Schwefelsäure eintropfen. Das gebildete Dichloraceton destillirt ab, das Destillat mit Aether ausgeschüttelt und der Rückstand im Kältegemisch zum Erstarren gebracht (BARBAGLIA, *B.* 13, 1707). — Äußerst heftig riechende Nadeln oder rhombische Tafeln. Schmelzp.: 42,5–43°; Siedep.: 168–169° bei 723 mm (H.); 171,7–172,8° (VÖLKER); 172° (cor.) (MARKOWNIKOW). Schon bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich flüchtig. In Wasser ziemlich leicht löslich. — $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_2\text{O} \cdot \text{NaHSO}_3 + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$. Lange vierseitige Prismen (MARKOWNIKOW). Hält 3 H_2O (HÖRMANN).

Symmetrisches Dichloraceton in Aether gelöst giebt mit trockenem KCv Tetrachloracetonecyanhydrin $2\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_2\text{O} \cdot \text{CNH}$, das aus Aether und Alkohol krystallisirt und sich von der isomeren Verbindung (aus gewöhnlichem Dichloraceton) durch Unlöslichkeit in Wasser unterscheidet (GLUTZ, FISCHER).

Trichloraceton $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_3\text{O} = \text{CH}_3\text{CO} \cdot \text{CCl}_3$. Bildet sich, wenn Chlor, namentlich wenn völlig trocknes, auf Aceton bei ungenügender Kühlung einwirkt. Leichter erhält man es durch Sättigen von rohem, holzgeisthaltigen Aceton mit Chlor (BISCHOFF, *B.* 8, 1341). Es entsteht auch bei der Einwirkung von Chlor auf citraconsaures oder chloranaisaures Natron (MORAWSKI, *J. pr.* [2] 12, 379).

Bei 170–172° unzersetzt siedende Flüssigkeit. Verbindet sich sehr leicht mit Wasser zu einem bei 43–44° schmelzenden Hydrat $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_3\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$, das in vierseitigen Prismen krystallisirt und beim Destilliren in seine Bestandtheile zerfällt. Trocknes Salzsäuregas in das geschmolzene Hydrat geleitet, scheidet das wasserfreie Trichloraceton ab (MAYER, *B.* 7, 257). Verbindet sich nicht mit Natriumdisulfit. Mit Kalilauge und Aether entwickelt es den Geruch nach Isonitrilen. Aetzkali oder Aetzbaryt zersetzen Trichloraceton in Essigsäure und Chloroform (MORAWSKI). Verbindet sich mit Blausäure zu oligem Cyanhydrin, das mit Salzsäure in Trichloracetonsäure übergeht.

Tetrachloraceton $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4\text{O} = \text{CH}_2\text{ClCO} \cdot \text{CCl}_3$. *Bildung.* Beim Sättigen von holzgeisthaltigem Aceton mit Chlor (BOUIS, *A.* 64, 316). — Die bei 160–180° übergehenden Antheile des gechlorten Acetons werden wiederholt mit kleinen Mengen Wasser im Kälte ausgesetzt. Erst krystallisirt das Hydrat des Trichloracetons, dann eine Doppelverbindung desselben mit Tetrachloracetonhydrat, und endlich das letztere Hydrat (BISCHOFF, *B.* 8, 1341). — $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4\text{O} + 4\text{H}_2\text{O}$ bildet große Prismen. Schmelzp.: 177–180°; Siedep.: 177–180°. Trocknes Salzsäuregas in das geschmolzene Hydrat geleitet, scheidet das freie Tetrachloraceton als eine äußerst heftig riechende, überaus flüchtige Flüssigkeit aus. Es löst sich in Wasser; mit Kalilauge und Anilin giebt es Isonitrilbildung.

Tri-Tetrachloracetonhydrat $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_3\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4\text{O} + 6\text{H}_2\text{O}$. — Dünne Prismen. Schmelzp.: 30–32°. Salzsäuregas scheidet daraus ein Gemenge von Tri- und Tetrachloraceton ab.

Pentachloraceton $\text{C}_2\text{HCl}_5\text{O} = \text{CHCl}_2\text{CO} \cdot \text{CCl}_3$. *Bildung.* Beim Einleiten von Chlor in eine concentrirte Lösung von citronensaurem Natrium (PLANTAMOUR, *Be.* *J.* 42°; beim Destilliren von Chinasäure (oder Citronen-, Gallus-, Salicylsäure, Indigo

u. s. w.) mit HCl und KClO_3 (STÄDELER, A. 111, 293). — Nach Chloral rie bei 190° siedende Flüssigkeit; spec. Gew. = 1,66 bei 15° (PLANTAMOUR). Mit V dämpfen leicht flüchtig. Wasser löst bei 0° $\frac{1}{10}$ seines Volumens auf. Die w Lösung trübt sich beim Erwärmen milchig. Lässt man Pentachloraceton mit de bis zweifachen Volumen Wasser bei 0° stehen, so krystallisirt das Hydrat $\text{C}_2\text{HCl}_4\text{O} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ in rhombischen Tafeln. Schmelzp.: $15-17^\circ$. — CLOËZ (A. 111, 180) leitete in (haltigen) Holzgeist Chlorgas, zuletzt unter Erwärmen, und erhielt dabei dasselbe b unzersetzt siedende Pentachloraceton vom spec. Gew. = 1,5765 bei 14° , welche bei der Einwirkung von Chlor auf citronensaures Alkali entsteht. — Aetzende A zerlegen es in CO_2 , HCl und Dichloressigsäure. Alkoholisches Ammoniak (Dichloracetamid (CLOËZ, A. 122, 120).

Perchloraceton $\text{C}_2\text{Cl}_6\text{O} = (\text{CCl}_3)_2\text{CO}$ wurde von PLANTAMOUR (Brz. J. 26, 428) beobachtet, beim Sättigen einer concentrirten wässrigen Citronensäurelösung Chlorgas im Sonnenlichte. — Bei $200-201^\circ$ siedende Flüssigkeit (204° CLOËZ); Gew. = 1,75 bei 10° . Verbindet sich mit Wasser bei 0° zu einem Hydrat $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}$, das in Blättern krystallisirt und bei 15° schmilzt. Durch Aetzkali wird Perchloraceton in KCl , K_2CO_3 und trichloressigsäures Kalium zerlegt; Ammoniak erzeugt chloracetamid (CLOËZ, A. 122, 120).

GRABOWSKY (B. 8, 1438) leitete Chlor in reines Aceton, zuletzt unter Erw und erhielt außer Dichloraceton zwei Körper, $\text{C}_6\text{H}_7\text{Cl}_3\text{O}$ und $\text{C}_6\text{H}_7\text{Cl}_2\text{O}$. Der e ist eine in Wasser unlösliche Flüssigkeit; Siedep.: 186° bei 735 mm; spec. Gew. = bei 29° ; Dampfdichte = 6,55—6,60 (Luft = 1; ber. = 6,56). Concentrirte Ka spaltet daraus Chloroform ab.

Der andere Körper $\text{C}_6\text{H}_7\text{Cl}_2\text{O}$ ist ebenfalls flüssig, siedet bei $206-208^\circ$; spec. Gew. = 1,326 bei 26° ; Dampfdichte = 7,55 (ber. = 7,0). Concentrirte Kalilauge oder wirken völlig zersetzend ein. Vielleicht ist der Körper Trichlormesityloxyd.

Lässt man überschüssiges Chlor auf Aceton einwirken und behandelt das F mit Kalilauge und dann mit Salzsäure, so entsteht Isapoglucinsäure $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_8$. V man aber alkoholisches Kali an, so bildet sich ein Körper $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$ (?) und eine f deren Bleisalz $\text{Pb}(\text{C}_7\text{H}_9\text{O}_3)_2$ ist (MULDER, Z. 1868, 51).

Monobromaceton $\text{C}_3\text{H}_5\text{BrO} = \text{CH}_3\text{CO.CH}_2\text{Br}$. Brom wirkt sehr heftig auf ein. Mischt man beide Körper bei 0° , so entsteht das sehr unbeständige Additionsprodukt $\text{C}_3\text{H}_5\text{O.Br}_2$ (LINNEMANN, A. 125, 307), das sich unter Wasser langsam, in Zustande aber sofort mit Explosion zersetzt. — *Darstellung.* Man trägt 1 Mol. l eine Lösung von 1 Mol. Aceton in dem zehnfachen Volumen Wasser ein und destillirt d gefällte Oel im Dampfströme (SOKOLOWSKY, Z. 8, 330; B. 9, 1687). — Man leitet 13 Brom durch einen Luftstrom in 100 Thle. gut gekühltes, reines Aceton (EMMERLING, W. A. 204, 29). — Heftig riechende, nicht unzersetzt siedende Flüssigkeit; spec. Gew. = Verbindet sich mit Natriumdisulfit. Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und l Trocknes Ammoniak in die ätherische Lösung des Monobromaceton geleitet, giebt Niederschlag von Krystallnadeln $\text{C}_3\text{H}_5\text{BrO.NH}_3$ (SOKOLOWSKY). Silberoxyd bildet Bromaceton nur Ameisen- und Essigsäure (LINNEMANN, J. 1873, 480). EMMERLING hielt hierbei eine syrupförmige Säure $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$, deren Baryumsalz ($\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_8$) ein Gummi ist. Nach EMMERLING und WAGNER (A. 204, 37) hat die Säure die $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_7$ und gleichzeitig entsteht wahrscheinlich Acetylcarbinol $\text{CH}_3\text{CO.CH(OH)CH}_2\text{OH}$. Dieser Körper bildet sich leichter bei der Einwirkung von K_2CO_3 auf Bromaceton.

Dibromaceton $\text{C}_3\text{H}_4\text{Br}_2\text{O}$. 1. Unsymmetrisches $\text{CH}_3\text{CO.CHBr}_2$. *Bildung.* Aceton und 2 Mol. Brom bei Gegenwart von viel Wasser (SOKOLOWSKY). — l Lässt sich mit Wasserdämpfen übertreiben. Riecht weniger heftig als Monobrom Spec. Gew. = 2,5. Verbindet sich mit Natriumdisulfit.

2. Symmetrisches Dibromaceton $(\text{CH}_2\text{Br})_2\text{CO}$. *Bildung.* Aus symmetrischem Dijodaceton und AgBr (VÖLKER, A. 192, 96). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 24° . destillirbar. Leicht löslich in CS_2 .

Tetrabromaceton $\text{C}_3\text{H}_2\text{Br}_4\text{O}$ (MULDER, J. 1864, 330). *Darstellung.* Ein Thl. wird, unter Kühlung, allmählich mit 10 Thln. Brom vermischt. Nach 2 Tagen wäscht l Wasser, löst in Weingeist und versetzt mit Wasser. Erst setzt sich ein Gemenge von und Tetrabromaceton, zuletzt reines Tetrabromacetonhydrat $\text{C}_3\text{H}_2\text{Br}_4\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$ in und Tafeln ab. Schmelzp.: $42-43^\circ$. Unlöslich in Wasser.

Pentabromaceton $\text{C}_3\text{HBr}_5\text{O}$. Bildet sich, neben Tetrabromaceton, aus 1 Thl. und 12 Thln. Brom, Lösen des Produktes in Alkohol und Fällen mit wenig (MULDER; vgl. STEINER, B. 7, 505 und 1284). Beim Erwärmen von Phlor ($\text{C}_6\text{HBr}_9\text{O}$) mit Alkohol (BENEDIKT, A. 189, 168). Aus citronensaurem Kalium ($\text{C}_6\text{H}_7\text{Br}_9\text{O}$)

51) oder Chelidonsäure (WILDE, A. 127, 167) und Brom. Aus wässriger Brenz-
säure und 4 Atomen Brom bei 100° (WICHELHAUS, A. 152, 260). — In Wasser
in Nadeln (rhombische Krystalle, DITSCHNER, FRIEDLÄNDER, J. 1878, 626).
p.: 76°. Schwache Kalilauge zerlegt es in CHBr_3 , KBr , Ameisensäure und
kaltes Kalium. Alkoholisches Ammoniak erzeugt Dibromacetamid (CLOËZ,
121).

bromaceton $\text{C}_2\text{Br}_2\text{O}$. *Bildung.* Aus salzsaurem Triamidophenol und über-
schüssigem Brom (WEIDEL, GRUBER, B. 10, 1145). Krystallisiert aus CHCl_3 in mono-
krystallen. Schmelzp.: 107—109°. Unlöslich in H_2O , leicht löslich in CS_2 , CHCl_3 .
Eine concentrirte Salpetersäure ist ohne Wirkung. Beim Kochen mit schwacher
Lauge tritt Spaltung in CO_2 und CHBr_3 ein. Natriumamalgam führt in Isopro-
panol über. Ammoniakgas über Perbromaceton geleitet, bildet Tribromacetamid und
Kalium. Beim Erhitzen mit Harnstoff oder Biuret werden 2 isomere Cyanursäuren
(HERZIG).

chlorbromaceton $\text{C}_2\text{H}_2\text{ClBrO} = \text{CH}_2\text{Cl.CO.CH}_2\text{Br}$. *Bildung.* Durch Oxydation
von chlorbromhydrin $\text{C}_2\text{H}_2\text{ClBrO}$ (THEEGARTEN, B. 6, 1276). — Stechend riechende
Flüssigkeit, in Wasser wenig löslich. Schmelzp.: 34—35,5°. Siedep.: 177—180°. — Die
Natriumsalze $\text{C}_2\text{H}_2\text{ClBrO.NaHSO}_3$ krystallisirt in Schuppen.

dichlordibromaceton $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2\text{Br}_2\text{O} + 4\text{H}_2\text{O}$ (CARIUS, A. 155, 38). *Bildung.* Beim
Erhitzen von Dichlorhydrin $\text{CH}_2\text{Cl.CH(OH).CH}_2\text{Cl}$ mit Brom bei 100°. *Darstellung.*
Erhitze 1 Mol. Dichlorhydrin mit 3 Mol. Brom und dem halben Volumen Wasser auf 110°
bis zum annähernden Verschwinden des Broms (CLAUS, LINDHORST, B. 13, 1209; vgl. GRIMAU, X,
Z. 32, 14). — Krystallisiert aus wässrigem Alkohol in rhombischen, sechsseitigen
Blättchen (WOLFF, A. 150, 32). Schmelzp.: 55—56° (GRIMAU, X, ADAM). In Wasser wenig
löslich. Durch Erhitzen auf 60° spaltet sich der Körper in 2 Schichten: die untere ist
in Wasser wenig lösliches wasserfreies Dichlordibromaceton, das sich bei 15—20°
Erwärmung mit Wasser verbindet. Das wasserfreie Dichlordibromaceton siedet bei
110° bei 20 mm (GR., A.); es krystallisiert in Blättchen, die bei Blutwärme schmel-
zen. Erhitzen mit 10 Vol. Alkohol auf 160° erhält man $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$, Ameisen-
säure. Beim Erwärmen mit Aetzbaryt entsteht ebenfalls Glykolsäure; daneben
wenig Ameisen-, Essig- und Oxalsäure. Wird durch HJ oder Zink und Schwefel-
säure Aceton reducirt (LANGE, B. 6, 98). Wird von concentrirter Barytlösung in der
Lösung unter Bildung von Ameisensäure und Glykolsäure. Beim Kochen mit Baryt
erhält man daneben CO_2 , aber keine Oxalsäure (CLAUS, LINDHORST).

chlortribromaceton $\text{C}_2\text{H}_2\text{ClBr}_3\text{O}$. *Bildung.* Entsteht, neben Chlorbromhydrin
und HBrO (?), beim Eintröpfeln von Brom in auf 100° erhitztes Epichlorhydrin: $\text{C}_2\text{H}_3\text{ClO}$
 $= \text{C}_2\text{H}_2\text{ClBr}_3\text{O} + 3\text{HBr}$ (GRIMAU, X, ADAM, Bl. 33, 257). Schweres, sehr
stark riechendes Oel. Verbindet sich beim Schütteln mit Wasser, zu dem krystalli-
nischen Hydrat $\text{C}_2\text{H}_2\text{ClBr}_3\text{O} + 4\text{H}_2\text{O}$, das bei 55° schmilzt und beim Trocknen leicht
Wasser verliert. — Ein isomeres Chlortribromaceton erhielten CLAUS und LIND-
HORST durch längeres Erhitzen von (1 Mol.) Dichlorhydrin $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2\text{O}$ mit (3 Mol.) Brom
in dem halben Volumen Wasser auf 110° (B. 13, 1209). — Rhombische (?) Prismen.
p.: 54° (?).

iodaceton $\text{C}_2\text{H}_2\text{IO}$. *Bildung.* Aus Chloraceton und KI (GLUTZ, FISCHER, J. 1871,
Z. 1, 10). Schweres, nicht destillirbares Oel; erstarrt nach einiger Zeit gallertartig.

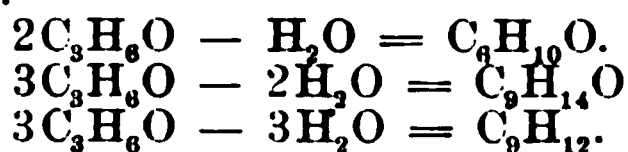
dichloraceton, symmetrisches, $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2\text{O} = (\text{CH}_2\text{Cl})_2\text{CO}$ (VÖLKER, A. 192, 89). —
p.: 57°. Aus Aceton und JCl_3 (SIMPSON, Z. 1867, 375). Beim Erwärmen von sym-
metrischem Dichloraceton in wässriger Lösung mit KI (V.). — *Darstellung.* Man löst je
1 Mol. JCl_3 in 1 Liter Wasser, giebt 48 g Aceton hinzu und erwärmt bis zur beginnenden
Siedung. $4\text{C}_2\text{H}_5\text{O} + 3\text{JCl}_3 = \text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2\text{O} + 3\text{C}_2\text{H}_5\text{ClO}$ (Monochloraceton) + $5\text{HCl} + \text{JCl}$. —
Nadeln, durchdringend stechend riechende Nadeln. Schmelzp.: 61,5—62,5°. Nicht
flüchtig. Wenig löslich in kaltem CHCl_3 , CS_2 , leicht in Benzol, Aether, Aceton.
In Chlor Silber in symmetrisches Dichloraceton übergeführt. Wird von Zink und
Salzsäure und ebenso von Hg_2J_2 bei Gegenwart von Wasser, zu Aceton reducirt. Mit
Kalium oder Quecksilberoxyd wird keine Acrylsäure gebildet, sondern wahrscheinlich
Essig- und Ameisensäure.

nitroaceton $\text{C}_2\text{H}_3\text{NO}_2 = \text{CH}_3\text{CO.CH}_2\text{(NO)}$. *Bildung.* Beim Behandeln von Acet-
on mit überschüssigem Kali und salpetriger Säure (MEYER, ZÜBLIN, B. 11, 695).
Darstellung. Ganz wie bei α -Nitropropionsäure. — Silberglänzende Blättchen oder
Nadeln. Schmelzp.: 65°. Nicht destillirbar, aber mit Wasserdämpfen leicht flüchtig.
In Aether und Wasser. Die Lösung in Alkalien ist intensiv gelb ge-
färbt mit Phenol und conc. H_2SO_4 eine gelbe Lösung.

Cyanaceton. *Bildung.* Aus Chloraceton und KCy (GLUTZ, *J. pr.* [2] 1, 141); Erhitzen von acetonsulfonsaurem Kalium mit KCN (?) (BENDER, *B.* 4, 518). — In W. lösliche Krystalle. Schmelzp.: 166°. Leicht löslich in Alkohol und Aether (G.). von BENDER erhaltene Körper ist unlöslich in Alkohol und Aether). Alkalien sp. Blausäure ab. Mit HJ entsteht eine krystallinische Verbindung.

Duplothiaceton (C₃H₈S)₂ (WISLICENUS, *Z.* 1869, 324). *Darstellung.* Ein Mol. wird mit 6 Mol. Aceton übergossen und nach Beendigung der energischen Reaktion einige im Wasserbade erwärmt. Die nach 24 Stunden abgeschiedene, obere Flüssigkeitsschicht fraktioniert. — Gelbes in Wasser unlösliches Oel. Siedep.: 183—185° (cor.). Dampfd. = 5,08 (ber. = 5,11). Die alkoholische Lösung giebt mit HgCl₂ einen weissen Niederschlag. Nach CLAUS (*B.* 8, 532) entsteht Duplothiaceton bei der Einwirkung von Ch. säure auf Isopropylmercaptan. Durch Salpetersäure wird es in Isopropylsulfon übergeführt.

Condensationsprodukte des Acetons. Wasserentziehende Mittel wirken l. auf Aceton ein. Lässt man Aceton mit ungelöschtem Kalk einige Wochen stehen erhält man Mesityloxyd C₆H₁₀O und Phoron C₉H₁₄O (FITTIG, *A.* 110, 32). Es wirken Zinkalkyle (BEILSTEIN, RIETH, *A.* 126, 245; PAWLOW, *Z.* 8, 315; *A.* 188, Am leichtesten werden diese Körper erhalten, wenn mit Salzsäuregas gesättigtes A. einige Tage stehen bleibt. — Beim Destilliren von Aceton mit concentrirter Schwefel. geht Mesitylen C₉H₁₂ über.



Beim Mischen von Aceton mit Schwefelsäure, unter Abkühlen, soll eine einbas. Mesitylschwefelsäure C₃H₅.SO₃H entstehen, die beim Erhitzen mit Kali Mesityl liefert (HLASIWETZ, *J.* 1856, 487).

2. Methyläthylketon C₄H₈O = CH₃.CO.C₂H₅. *Bildung.* Aus Zn(CH₃)₂ und C₂H₅ (POPOW, *A.* 145, 289), oder aus Zn(C₂H₅)₂ und C₂H₅O.Cl (FREUND, *A.* 118, 3); aus Natrium, 2 Mol. C₂H₅J und 1 Mol. Essigsäureanhydrid (SAYTZEW, *Z.* 1870, 104); bei Destillation von rohem essigsauren Kalk (FITTIG, *A.* 110, 18) oder eines Gemenges essig- und buttersauren Kalk (GRIMM, *A.* 157, 258); bei der Oxydation von secund. Butylalkohol; beim Kochen von Methylacetessigäther mit Kali (FRANKLAND, *DI.* *A.* 138, 336). — *Darstellung.* Man kocht je 100 Thle. Methylacetessigäther mit 25 Schwefelsäure (von 20%) am Rückflusskühler (BÖCKING, *A.* 204, 17). — Aetherisch riech. Flüssigkeit. Siedep.: 77,5—78° bei 738 mm (FR.); 81° (FR., D.); 79,5—81° (POPOW); Gew. = 0,824 bei 0° (P.); = 0,8063 bei 15,3° (GR.); = 0,8125 bei 13° (FR., D.). bindet sich mit NaHSO₃; giebt bei der Oxydation mit CrO₃ nur Essigsäure. — erzeugt C₂H₅.CCl₃.CH₃ (Siedep.: 95—97°), das durch alkoholisches Kali in HCl, C₂ (Siedep.: 55°) und C₄H₆ (Siedep.: 18°) gespalten wird (BRUYLANTS, *B.* 8, 412).

Hexabrommethyläthylketon C₄H₂Br₆O = CBr₃.CO.CH₂.CBr₃. *Bildung.* Dibromäthylen CBr₂.CH₂ und HBrO (DEMOLE, *B.* 11, 1710). 2C₂H₂Br₂ + H₂O + 3HBrO = C₄H₂Br₆O + 2H₂O + 2HBr. — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 89°. Spec. Gew. (geschmolzen) = 2,88 (bei 0°). Fast unlöslich in kaltem Wasser, l. löslich in kaltem Alkohol. Wird von Natriumamalgam (und Salzsäure) zu Methyläthylketon reducirt. Rauchende Salpetersäure oxydirt zu Malonsäure C₃H₄O₄.

Nitrosomethyläthylketon C₄H₇NO₂ = CH₃.CO.CH(NO).CH₃. *Bildung.* Methylacetessigester, überschüssigem Kali (3 Mol.) und salpetriger Säure (MEYER, *Z.* *B.* 11, 322). C₂H₅O.CH(CH₃).CO₂.C₂H₅ + HNO₂ = C₂H₅O.C(NO)CH₃.CO₂.C₂H₅ + = C₂H₅O.CH(NO).CH₃ + CO₂ + C₂H₅(OH). — Prismen (aus CHCl₃). Sehr leicht l. in Alkohol, Aether, CHCl₃. Weniger löslich in Wasser und daraus in Blättern krystallisirend. Schmelzp.: 74°; Siedep.: 185—186° (cor.). Dampfdichte bei 207,5° = 3,51 (= 3,49). Löslich in Alkalien. Verhält sich gegen Phenol und conc. Schwefelsäure gegen Anilin und Eisessig wie Nitrosoacetessigester. Zerfällt beim Erhitzen mit dünnter Salzsäure, im Rohr auf 140°, glatt in NH₃ und Essigsäure. C₄H₇NO₂ + 2 = 2C₂H₄O₂ + NH₃. Wird von einem Gemenge von rothem Blutlaugensalz und schon in der Kälte quantitativ zu Essigsäure und salpetriger Säure oxydirt. C₄H₇ + O₃ + H₂O = 2C₂H₄O₂ + NHO₂ (GUTKNECHT, *B.* 12, 2290).

Beim Behandeln von Nitrosomethyläthylketon mit Zinn und Salzsäure entsteht feste Base C₄H₇NO = CH₃.CO.CH(NH₂).CH₃, die mit der größten Leichtigkeit in

sauerstofffreie Base C₄H₇N (= CH₃.CH.C(CH₃)₂) übergeht. Diese sublimirt schon bei wöhnlicher Temperatur in langen Nadeln; Schmelzp.: 88°; Siedep.: 189°. Wird von H

H₂I und Essigsäureanhydrid nicht verändert. Mit Brom entsteht ein in orange-blättern krystallisirender Körper, der an der Luft allmählich alles Brom verliert (RECHT, B. 13, 1116). — $(C_4H_9NO.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Goldgelbe Nadeln. Bleibt das Salz 2 Tage lang im Vacuum über Schwefelsäure liegen, so geht es in das Salz $(C_4H_9N.HCl)_2$ über (GUTKNECHT).

Butyral C_4H_8O (?) (CHANCEL, A. 52, 298; Berz. J. 26, 798. *Bildung*. Bei der Destillation von Calciumbutyrat. — Siedep.: 95° ; spec. Gew. = 0,821 (bei 22°). Erzeugt C_4H_7ClO (Siedep.: 141°), und $C_4H_6Cl_2O$ (Siedep.: 200°). PCl_5 bildet ein Salz, das etwas über 100° siedet. Butyral reducirt Silberoxyd; conc. HNO_3 führt es in Essigsäure über. Es verbindet sich nicht mit NH_3 (LIMPRICHT, A. 90, 111), wohl mit Alkalidisulfit (LIMPRICHT, A. 93, 241).

Isobutyral C_4H_8O .

Aethylpropylketon $CH_3.CO.C_3H_7$. *Bildung*. Aus $Zn(CH_3)_2$ und Chlorbutyrylchlorid (BUTLEROW, Z. 1865, 614); beim Kochen von Aethylacetessigäther mit Kalium (FRANKLAND, DUPPA, A. 138, 216); durch Oxydation von Methylpropylcarbinol (WÜRTZ, A. 133; SCHORLEMMER, A. 161, 269; WAGNER, SAYTZEW, A. 179, 322); bei der Destillation eines Gemenges von essig- und buttersaurem Calcium (FRIEDEL, A. 108, 124; A. 157, 251). — Siedep.: $99-101^\circ$ (GR.); 103° (WG., S., WÜRTZ); spec. Gew. = 0,8132 bei 13° (FR., D.); = 0,8078 bei $18,5^\circ$ (GR.). — In Wasser sehr wenig löslich. Verbindet sich leicht mit Natriumdisulfit zu $C_5H_{10}O.NaHSO_3$ (GR.). — Bei der Oxydation entstehen Essig- und Propionsäure (vgl. HERCZ, A. 259). PCl_5 erzeugt ein nicht unzersetzt siedendes Chlorid $C_5H_{10}Cl_2$, das mit wässrigem Kali in $C_6H_{12}Cl$ (Siedep.: $95-97^\circ$), und C_6H_{14} (Siedep.: $48-49^\circ$) zerfällt (FRANKLAND, B. 8, 411). Ebenso erhält man mit PCl_5Br_2 das nicht unzersetzt siedende Dibromid $C_5H_{10}Br_2$ (s. Amylenbromid).

Chloriertes Methylpropylketon $C_5H_9ClO = CH_3.CO.CHCl.C_2H_5$. *Bildung*. Geht aus Aethylacetessigäther $CH_3.CO.CHCl(C_2H_5).CO_2.C_2H_5$ zerfällt beim Erhitzen mit wässriger Salzsäure auf 180° in CO_2 , Alkohol und bei 130° siedendes Chlor-Methylpropylketon (CONRAD, B. 186, 241).

Nitrosomethylpropylketon $C_5H_9NO = CH_3.CO.CH(NO).CH_2.C_2H_5$. *Bildung*. Aus Aethylacetessigäther, Kaliumnitrit und Schwefelsäure (MEYER, ZÜBLIN, B. 11, 323). $CH_3.CO.CHCl(C_2H_5).CO_2.C_2H_5 + HNO_2 = CH_3.CO.C(NO)C_2H_5.CO_2.C_2H_5 + H_2O = CO_2 + H_2 + CH_3.CO.CH(NO).C_2H_5$. — Krystalle. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, etwas schwieriger in kaltem Wasser; leicht löslich in Alkalien mit gelber Farbe. Schmp.: $53-55^\circ$. Siedet zum größten Theil unzersetzt bei $183-187^\circ$ (cor.) (MEYER, Z. B. 11, 695).

Methylisopropylketon $CH_3.CO.CH(CH_3)_2$. *Bildung*. Durch Destillation von essig- und isobuttersaurem Calcium (MÜNCH, A. 180, 327); beim Kochen von Diäthylacetessigäther mit Kalilauge (FRANKLAND, DUPPA, A. 138, 332). Beim Schütteln von Methylacetylen $(CH_3)_2CH.C \equiv CH$ mit Schwefelsäure (spec. Gew. = 1,64) (FLAWITZKY, Z. 10, 347). Bei der Reduktion von Mono- oder Dinitrocaprönsäure $C_8H_{15}NO_2$ mit Zinn und Salzsäure (KACHLER, A. 191, 162). — Siedep.: $93,5^\circ$; 95° (W.). spec. Gew. = 0,822 bei 0° (WYSCHNEGRADSKY, Z. 9, 160; A. 190, 338); = 0,8099 bei 13° (W.); = 0,8045 bei 19° (W.); = 0,815 bei 15° (M.). Verbindet sich mit Natriumdisulfit. Giebt bei der Oxydation CO_2 und Essigsäure.

Aus den Destillationsprodukten des rohen Calciumacetates isolirte FITTIG (A. 110, 19) ein bei $90-95^\circ$ siedendes Keton $C_5H_{10}O$, offenbar Methylisopropylketon, das sich mit Natriumdisulfit zu $C_5H_{10}O.NaHSO_3 + \frac{1}{2}H_2O$ verband.

Chloriertes Keton C_5H_9ClO . *Bildung*. Aus Chloramyl oder Pentan $C_5H_{11}Cl$ (ÉTARD, Bl. 29, 229). — Siedet unter Zersetzung oberhalb 120° . Löslich in Wasser und Alkalien. Verbindet sich nicht mit Alkalidisulfiten. Reducirt ammoniakalische Silberlösung. Vielleicht ist das Produkt aus C_5H_{11} verschieden von dem aus C_5H_{12} .

Diäthylketon (Propion) $(C_2H_5)_2.CO$. *Bildung*. Durch Destillation von propion- oder buttersaurem Baryum (MORLEY, A. 78, 187); aus $Zn(C_2H_5)_2$ und $C_2H_5O.Cl$ (FREUND, A. 118, 9); aus C_2H_4 und CO (WANKLYN, A. 140, 211); bei der Oxydation von Diäthylcarbinol (WAGNER, SAYTZEW, A. 179, 322) oder von Diäthoxalsäure $(C_2H_5)_2C(OH).CO_2H$ mit wässrigem Ammoniak (CHAPMAN, SMITH, J. 1867, 452); aus Diäthoxalsäure und conc. HCl (GEUTHER, WACKENRODER, Z. 1867, 709). — Siedep.: 101° (104° W., S.); spec. Gew. = 0,820 bei 0° ; = 0,815 bei $17,5^\circ$. Löslich in 24 Thln. Wasser. Verbindet sich mit Natriumdisulfit (W., S.), nach SCHMIDT (B. 5, 599) gar nicht. Bei der Oxydation mit CrO_3 entstehen Essig- und Propionsäure.

4. Ketone $C_6H_{12}O$.

1. **Methylbutylketon** $CH_3.CO(CH_2)_3.CH_3$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Methylbutylcarbinol (ERLENMEYER, WANKLYN, A. 135, 144; SCHORLEMMER, A. 161, 279) bei der Destillation von Calciumbutyrat (FRIEDEL, A. 108, 125). — Siedep.: 127° ; spec. Gew. = 0,8298 bei 0° . Verbindet sich mit $NaHSO_3$. Giebt bei der Oxydation Essig- und Buttersäure.

2. **Methylisobutylketon** $CH_3.CO.CH_2.CH(CH_3)_2$. *Bildung.* Beim Kochen von Isopropylacetessigäther mit Barytwasser (FRANKLAND, DUPPA, A. 145, 82). — Stark essig-ätherig riechende Flüssigkeit. Siedep.: 114° ; spec. Gew. = 0,8189 bei 0° . Verbindet sich mit $NaHSO_3$. — Durch Destillation eines Gemenges von Natriumacetat und Kaliumisovalerianat erhielt WILLIAMSON (A. 81, 86) das bei 120° siedende Keton $C_6H_{12}O$, identisch mit Methylisobutylketon?

3. **Methylpseudobutylketon** (Pinakolin) $CH_3.CO.C(CH_3)_3$. *Bildung.* Beim Destillieren von Pinakon mit verdünnter Schwefelsäure (FITTIG, A. 114, 56); aus $Zn(CH_3)_2$ und dem Chlorid der Trimethylelessigsäure (BUTLEROW, A. 174, 125). Bei der trocknen Destillation von Calciumisobutyryl (BARBAGLIA, GUCCI, B. 13, 1572). — Pfefferminst-ätherig riechende Flüssigkeit. Siedep.: 106° (i. D.); spec. Gew. = 0,8265 bei 0° ; = 0,7998 bei 16° . In Wasser so gut wie unlöslich. Durch Natriumamalgam geht es in Methylpseudobutylcarbinol $C_6H_{14}O$ und das Pinakon $C_{12}H_{26}O_2$ über (FRIEDEL, SILVA). Chromsäure oxydirt zu Trimethylelessigsäure. Verbindet sich nicht mit $NaHSO_3$.

Dichlorpinakolin $C_6H_{10}Cl_2O$ entsteht beim Einleiten von Chlor in gekühltes Pinakolin. — Heftig riechende Nadeln. Schmelzp.: 51° ; Siedep.: 178° ; in kaltem Wasser unlöslich, leicht löslich in Alkohol. Kochende Kalilauge ist ohne Einwirkung (FRIEDEL).

4. **Aethylpropylketon** $C_2H_5.CO.C_3H_7$. *Bildung.* Aus $Zn(C_2H_5)_2$ und Chlorbutyl (POPOW, A. 161, 289). Durch Destillation von butter- und propionsaurem Calcium (VÖLKER, B. 8, 1019), oder des Calciumbutyrats für sich (ÖCHSNER, B. 8, 1195). Siedep.: 122 bis 124° ; spec. Gew. = 0,8333 bei 0° ; = 0,818 bei $17,5^\circ$. Wird durch Natriumamalgam und Wasser in den secundären Alkohol $C_6H_{14}O$ und das Pinakon $C_{12}H_{26}O_2$ übergeführt. Chromsäure oxydirt zu Propionsäure.

5. **Aethylisopropylketon** $C_2H_5.CO.CH(CH_3)_2$. *Bildung.* Aus $Zn(C_2H_5)_2$ und Isobutyrylchlorid (PAWLOW, Z. 8, 242). — Siedep.: 117 – 119° ; spec. Gew. = 0,825 bei 0° . Verbindet sich nicht mit Alkalidisulfit. Chromsäure oxydirt zu Aceton $(CH_3)_2CO$ und Propionsäure.

Aus Normalhexan und CrO_2Cl_2 entsteht ein bei 145 – 150° siedendes Öl $C_6H_{12}O$ (S. 86), das ammoniakalische Silberlösung reducirt und vielleicht ein gechlortes Keton $C_6H_{10}Br_2O$ } siehe Mesityloxyd.
 $C_6H_{11}JO$ }

5. Ketone $C_7H_{14}O$.

1. **Methylamylketon** $CH_3.CO.(CH_2)_4.CH_3$. *Bildung.* Durch Oxydation von Methylamylcarbinol (SCHORLEMMER, A. 161, 279). — Siedep.: 150 – 152° . Verbindet sich mit $NaHSO_3$. Wird von Chromsäure zu Essigsäure und Valeriansäure oxydirt.

2. **Methylisoamylketon** $CH_3.CO.CH_2.CH_2.CH(CH_3)_2$. *Bildung.* Aus $Zn(CH_3)_2$ und dem Chlorid der Isobutylelessigsäure oder Zinkisoamyl und Chloracetyl (POPOW, Z. 18, 578 und A. 145, 283). Bei der Destillation von essigsaurem und isobutylelessigsaurem Calcium (SCHMIDT, B. 5, 604); bei der Oxydation von Methylisoamylcarbinol (GRIMM, A. 166, 169). Durch Kochen von Isobutylacetessigäther mit Baryt (MIXTER, B. 7, 5). Siedep.: 144° (cor. P.; M., GR.); 155 – 156° (?) (SCHM.); spec. Gew. = 0,8285 bei 0° ; = 0,8175 bei $17,2^\circ$ (ROHN, A. 190, 308); = 0,813 bei 20° (SCHM.). Verbindet sich mit $NaHSO_3$. Chromsäure oxydirt zu Essigsäure und Isovaleriansäure.

Aus Petroleumheptan (Aethylisoamyl?) vom Siedep.: 90° stellte SCHORLEMMER (A. 166, 172) einen secundären Alkohol $C_7H_{14}O$ dar, welcher bei der Oxydation ein bei 142 – 146° siedendes Keton gab, das aber bei weiterer Oxydation völlig in Essigsäure überging.

3. **Methylpseudoamylketon** $CH_3.CO.CH_2.C(CH_3)_3$ (BUTLEROW, A. 189, 78; Z. 9, 1). *Bildung.* Durch Oxydation von Isodibutol (S. 103). — Siedep.: 125 – 130° ; verbindet sich nicht mit $NaHSO_3$. Chromsäure oxydirt zu Essigsäure und Trimethylelessigsäure.

4. **Keton** $CH_3.CO.CH(C_2H_5)_2$ (FRANKLAND, DUPPA, A. 138, 212). *Bildung.* Beim Kochen von Diäthylacetessigäther mit Barytwasser. — Siedep.: $137,5$ – 139° ; spec. Gew. = 0,8171 bei 22° . Bildet mit $NaHSO_3$ eine ölige Verbindung.

5. **Methylamylpinakolin** $CH_3.CO.C(C_2H_5)(CH_3)_2$ (WYSCHNEGRADSKY, A. 178, 1; Z. 7, 229). *Bildung.* Aus $Zn(CH_3)_2$ und dem Chlorür der Dimethyläthylelessigsäure.

: 131,5—132,5°; spec. Gew. = 0,842 bei 0°; = 0,825 bei 21°. Bei der Oxydation ronsäure entstehen Essigsäure und Dimethyläthylessigsäure.

äthylpseudobutylpinakolin $C_7H_{14}CO.C(CH_3)_2$ (WYSCHNEGRADSKY, A. 178, 104).
 g. Aus $Zn(C_2H_5)_2$ und dem Chlorür der Trimethylessigsäure. — Nach Campher
 nze riechende Flüssigkeit. — Siedep.: 125,5—126°; spec. Gew. = 0,831 bei 0°;
 bei 21°. Chromsäure oxydirt zu Essigsäure und Trimethylessigsäure.

äthylisobutylketon $C_7H_{14}CO.CH_2.CH(CH_3)_2$. *Bildung.* Beim Ueberleiten von
 r ein Gemenge von Natriumisovalerianat und Natriumäthylat bei 160° (Loos,
 7). — Flüssig. Siedep.: 132—134°.

propylketon (Butyron) $(C_3H_7)_2CO$ (CHANCEL, A. 52, 295). *Bildung.* Durch
 tion von Calciumbutyrat. — Siedep.: 144°; spec. Gew. = 0,8195 bei 20°. Verbindet
 ht mit NH_3 und nicht mit $NaHSO_3$. Chromsäure oxydirt zu Propionsäure und
 iure (KURTZ, A. 161, 207; HERCZ, A. 186, 261); Salpetersäure zu Nitropropion-
 KURTZ), zu Dinitropropan (CHANCEL). Natriumamalgam und Wasser geben den
 lären Alkohol $C_7H_{16}O$ und das Pinakon $C_{14}H_{30}O_2$. — PCl_5 erzeugt $C_7H_{15}Cl$
 : 181°) und $C_7H_{13}Cl$ (Siedep.: 141°). — P_2O_5 bildet polymeres Heptin C_7H_{12} .

isopropylketon $[CH.(CH_3)_2]_2CO$. *Bildung.* Durch Destillation von Calciumiso-
 (POPOW, B. 6, 1255; MÜNCH, A. 180, 327); Oxydation von Diisopropylloxalsäure
 ronsäure (MARKOWNIKOW, Z. 1870, 518). — Siedep.: 124—126°; spec. Gew. =
 bei 17°. Reducirt ammoniakalische Silberlösung. Verbindet sich nicht mit
 H_2 . Wird von Chromsäure zu CO_2 , Essigsäure und Isobuttersäure oxydirt. —
 idet $C_7H_{14}Cl_2$, das beim Destilliren in HCl und $C_7H_{13}Cl$ (Siedep.: 118—120°;
 ew. = 0,9513 bei 9°) zerfällt. Beide Chloride geben mit alkoholischem Kali
 äthylallylen C_7H_{12} (HENRY, B. 8, 400).

lordiisopropylketon $C_7H_{13}ClO$. *Darstellung.* Man leitet Chlor in durch Eis und
 gekühltes Diisopropylketon (BARBAGLIA, GUCCI, B. 13, 1570). — Flüssig. Siedep.:
 12°. Riecht nach Campher und Terpentin.

chlordiisopropylketon $C_7H_{11}Cl_2O$. *Darstellung.* Man leitet Chlor in Chlor-
 ylketon bei gewöhnlicher Temperatur (BARBAGLIA, GUCCI). — Flüssig. Siedep.:
 6°. Riecht terpentinähnlich.

ichlordiisopropylketon $C_7H_{11}Cl_2O$. *Darstellung.* Durch Einleiten von Chlor
 ndes Diisopropylketon (BARBAGLIA, GUCCI). — Siedet nicht ganz unzersetzt bei
 5°.

eton $C_7H_{13}ClO$. *Bildung.* Aus Heptan und $CrO_3.Cl_2$ (ETARD, Bl. 29, 230).

me $C_8H_{16}O$.

äthylhexylketon $CH_3.CO.C_6H_{13}$. *Bildung.* Durch Destillation von ricinölsaurem
 mit Aetznatron (LIMPRICHT, A. 93, 242; BORIS, A. 97, 34); bei der Destillation
 emenges von essigsäurem und önanthsaurem Calcium (STÄDELER, J. 1857, 359).
 ep.: 171—171,5°; spec. Gew. = 0,817 bei 23° (St.); Siedep.: 172,6—173,1° bei
 m; spec. Gew. = 0,8185 bei 20° (gegen Wasser von 4°) (BRÜHL, A. 203, 29). —
 säure oxydirt zu Oenanthsäure (PETERSEN, A. 118, 78); PCl_5 liefert bei 190 bis
 edendes Chlorid $C_8H_{16}Cl_2$ (DACHAUER, A. 106, 271). — $C_8H_{16}O.NH_4HSO_3$. In
 leicht löslich. — $C_8H_{16}O.KHSO_3 + \frac{1}{2}H_2O$ (L.).

äthylamylpinakolin $C_7H_{14}CO.C(C_2H_5)(CH_3)_2$ (WYSCHNEGRADSKY, ZK. 7, 229;
 107). *Bildung.* Aus $Zn(C_2H_5)_2$ und dem Chlorid der Dimethyläthylessigsäure;
 ochen des Pinakons $\begin{matrix} CH_3 \\ C_7H_5 \end{matrix} > C(OH).C(OH) \begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5 \end{matrix}$ mit schwacher H_2SO_4 (1 Thl. H_2SO_4 ,
 H_2O) (LAWRINOWITSCH, ZK. 8, 338; A. 185, 126). — Siedep.: 150,5—151,5°; spec.
 0,845 bei 0°, = 0,829 bei 21°. Bei der Oxydation entstehen Essigsäure und
 äthylessigsäure.

äthylbutyron (LIMPRICHT, A. 108, 184). *Bildung.* Durch Destillation von
 butyrat. — Siedep.: 180°; spec. Gew. = 0,827 bei 16°. Concentrirte Salpetersäure
 zu Oenanthsäure.

eton, gebildet durch Oxydation von secundärem Diisobutylhydrat $C_8H_{18}(OH)_2$
 ms. Soc. 35, 130). — Flüssig; Siedep.: 159—161°; spec. Gew. = 0,865 bei 14°.
 et sich nicht mit $NaHSO_3$. Giebt bei der Oxydation Essigsäure und wenig Iso-
 are (?).

I₁₂JO. siehe Mesityloxyd.

7. Ketone $C_9H_{18}O$.

1. **Valeron** $[(CH_3)_2CH.CH_2]_2.CO$ (SCHMIDT, B. 5. 600). *Bildung.* Bei der I t i o n von isovaleriansaurem Calcium entsteht wesentlich Isovaleraldehyd und nur Valeron. — Siedep.: 181—182°; spec. Gew. = 0,833 bei 20°. Verbindet sich nicht mit $NaHSO_3$. Concentrirte Salpetersäure bildet Nitrobuttersäure.

2. **Diäthylmethylpropylketon** $C_9H_{18}O.CO.CH(C_2H_5)_2$ (?). *Bildung.* Beim Ueb von CO über ein Gemenge von Natriumäthylat und Natriumacetat bei 205° (GE FRÖLICH, A. 202, 311). — Flüssig; Siedep.: 180—190°.

3. **Keton $C_9H_{18}O$.** *Bildung.* Entsteht, neben Butyron u. a. Körpern, beim E von Buttersäure mit Zinkstaub (JAHN, M. 1, 703). — Siedep.: 192—195°.

8. Ketone $C_{10}H_{20}O$.

1. **Methylnormaloctylketon** $CH_3.CO.C_8H_{17}$. *Bildung.* Beim Kochen von l acetessigäther mit alkoholischem Kali: $CH_3.CO.CH(C_7H_{15}).CO_2.C_2H_5 + 2KHO = C CH_2.(C_7H_{15}) + K_2CO_3 + C_2H_5.OH$ (JOURDAN, A. 200, 106). — Nach Erdbeeren rie Flüssigkeit. Siedep.: 214—215°; spec. Gew. = 0,8294 bei 17,5°. Giebt mit $NaHS$ krystallinische Verbindung.

2. **Methyloctylketon** $CH_3.CO.CH_2.CH(CH_3)C_6H_{11}$. *Bildung.* Durch Verseif Secundärheptyl-Acetessigäther mit Barytwasser (VENABLE, B. 13, 1651). — Siede bis 198°. Leichter als Wasser.

3. **Isopropylhexylketon** $(CH_3)_2CH.CO.C_6H_{13}$ (FUCHS, Z. 7, 334). *Bildun* der Destillation von isobuttersaurem und önanthsaurem Calcium. — Siedep.: 200. spec. Gew. = 0,841 bei 17°. Verbindet sich nicht mit $NaHSO_3$. Chromsäure zu Aceton, Essigsäure und Oenanthsäure.

$\left. \begin{array}{l} C_{10}H_{19}ClO \\ C_{10}H_{19}JO \end{array} \right\}$ siehe Ketone $C_{10}H_{18}O$.

9. Ketone $C_{11}H_{22}O$.

1. **Methylnonylketon** (Rautenöl) $CH_3.CO.C_9H_{19}$. *Vorkommen.* Das durch lation der Gartenraute (*Ruta graveolens*) mit Wasser erhaltene Oel besteht wesentl dem Keton $C_{11}H_{22}O$. Daneben ist wenig $C_{12}H_{24}O$ (Siedep.: 232°) (WILLIAMS, A. 1 und (im käuflichen Oel wahrscheinlich absichtlich zugesetztes) Terpen $C_{10}H_{18}$ (160—175° (HALLWACHS, A. 113, 109) enthalten. — *Bildung.* Bei der Destillat essigsäurem und caprinsaurem Calcium (GORUP, GRIMM, A. 157, 275); beim Koch Octylacetessigäther mit alkoholischer Kalilauge $CH_3.CO.CH(C_8H_{17}).CO_2.C_2H_5 = CO_2 + CH_3.CO.CH_2(C_8H_{17}) + C_2H_5(OH)$ (GUTHZEIT, A. 204, 4). — Siedep.: 224 Gew. = 0,8295 bei 17,5°, = 0,8268 bei 20,5°. Erstarrt bei +6° und schmilzt d +15° (GIESECKE, Z. 1870, 429). Verbindet sich mit Alkalidisulfiten. Chromsäure zu Essigsäure und Pelargonsäure (GIESECKE). Verbindet sich nicht mit Ammonial BORDT, A. 123, 297). Natriumamalgam und Wasser geben den secundären $C_{11}H_{22}O$. PCl_5 erzeugt bei 270° siedendes Chlorid $C_{11}H_{22}Cl_2$, das bei der Des in HCl und $C_{11}H_{21}Cl$ (Siedep.: 221—223°) zerfällt. Der letztere Körper giebt m holischem Kali bei 130° $C_{11}H_{20}$: (Siedep.: 198—200°) (GIESECKE). — $C_{11}H_{22}O.N + H_2O$. Perlmutterglänzende Krystallblättchen. Zerfällt schon beim gelinden Erwär sich oder beim Erwärmen mit Wasser (GORUP, GRIMM).

2. **Capron** $(CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2)_2.CO$ (SCHMIDT, B. 5, 601; LIEBEN, JANE 187, 134). *Bildung.* Bei der Destillation von capronsaurem Calcium. — Schmelzp.: 14,6°; Siedep.: 226,3° (cor.); spec. Gew. = 0,8262 bei 20°. Verbind nicht mit $NaHSO_3$. Concentrirte Salpetersäure oxydirt zu Capronsäure, Oxalsä Nitrovaleriansäure. Chromsäure oder Chamäleonlösung geben Capron- und Valer und daneben niedere Fettsäuren (HERCZ, A. 186, 263).

3. **Butylbutyron** (LIMPRICHT, A. 108, 185). *Bildung.* Bei der Destillat Calciumbutyrat. — Siedep.: 222°; spec. Gew. = 0,828 bei 20°. Erstarrt bei + großen Blättern.

10. Keton $C_{12}H_{24}O$.

$\left. \begin{array}{l} C_{12}H_{23}ClO \\ C_{12}H_{23}JO \end{array} \right\}$ Additionsprodukte des Ketons $C_{12}H_{22}O$.

11. Ketone $C_{13}H_{26}O$.

1. **Dihexylketon** (Oenanthon) $(C_6H_{13})_2.CO$. *Bildung.* Bei längerer Berühr Oenanthon (S. 237) mit Kalk (FITTIG, A. 117, 80). — *Darstellung.* Man destillir

Calcium (USLAR, SEKKAMP, A. 108, 179). — Krystallisirt aus Weingeist in großen **Blättern**. Schmelzp.: 30° ; Siedep.: 264° (cor.); spec. Gew. = 0,825 bei 30° (U., S.); Siedep.: 254° (F.).

2 Methylundecylketon $C_{11}H_{23}.CO.CH_3$. *Darstellung*. Man destillirt ein Gemenge der **Baryumsalze** von Laurinsäure $C_{12}H_{24}O_2$ und Essigsäure unter vermindertem Druck (KRAFFT, B. 1, 1667). — Krystalle; Schmelzp.: 28° ; Siedep.: 263° ; $195,5^{\circ}$ bei 110 mm. Liefert bei **Oxydation** mit Chromsäuregemisch Essigsäure und Undecylsäure $C_{11}H_{22}O_2$.

1 Keton $C_{11}H_{22}O$ (?).

Amylvaleron $C_4H_9.CO.C_6H_{13}$ (?). *Bildung*. Beim Ueberleiten von Kohlenoxyd bei 10° über Natriumisoamylat $C_5H_{11}ONa$ (GEUTHER, FRÖLICH, A. 202, 301). — Flüssig; Siedep.: $208-209^{\circ}$; spec. Gew. = 0,845 bei 12° . Riecht nach Quitten. Verbindet sich nicht mit $NaHSO_3$.

1 Ketone $C_{13}H_{26}O$.

1 Diheptylketon (Caprylon) $(C_7H_{15})_2CO$ (GUCKELBERGER, A. 69, 201). *Bildung*. Bei der Destillation von Baryumcaprylat mit dem doppelten Gewicht Kalkhydrat. — Krystallisirt aus Weingeist in Nadeln. Schmelzp.: 40° ; Siedep.: 178° .

2 Methyltridecylketon $C_{13}H_{27}.CO.CH_3$. *Darstellung*. Durch Destillation eines Gemenges von myristinsäurem und essigsäurem Baryum im luftverdünnten Raume (KRAFFT, B. 12, 1670). — Krystalle; Schmelzp.: 39° ; Siedep.: 294° ; $223,5^{\circ}$ bei 110 mm. Liefert bei der **Oxydation** mit Chromsäuregemisch Essigsäure und Tridecylsäure $C_{13}H_{26}O_2$.

1 Keton, erhalten durch Ueberleiten von CO bei 160° über ein Gemenge von Natriumcyanid und Natriumalkoholat (LOOS, A. 202, 327). — Flüssig; Siedep.: $163-168^{\circ}$.

1 Ketone $C_{17}H_{34}O$.

1 Methylquindecylketon $C_{15}H_{31}.CO.CH_3$. *Bildung*. Durch Destillation eines Gemenges von Baryumpalmitat und Baryumacetat im Vacuum (KRAFFT, B. 12, 1671). — Schmelzp.: 48° ; Siedep.: $319-320^{\circ}$; 246° bei 110 mm. Giebt bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch Essigsäure und Quindecylsäure $C_{15}H_{30}O_2$.

2 Methyl(di(normal)heptylketon $CH_3.CO.CH(C_7H_{15})_2$. *Bildung*. Beim Kochen von Diheptylacetat mit 20procentiger wässriger Kalilauge. $CH_3.CO.C(C_7H_{15})_2.CO.C_7H_{15} + KOH = CH_3.CO.CH(C_7H_{15})_2 + K_2CO_3 + C_7H_{15}(OH)$ (JOURDAN, A. 200, 115). — Flüssig; Siedep.: $300-304^{\circ}$; spec. Gew. = 0,826 bei 17° . Verbindet sich nicht mit Natriumdisulfit.

1 Ketone $C_{19}H_{38}O$.

1 Dinonylketon (Caprinon) $(C_9H_{19})_2CO$. *Bildung*. Bei der Destillation von Calciumcaprinat (GRIMM, A. 157, 270). — Krystallisirt aus Alkohol in perlmutterglänzenden **Blättern**. Schmelzp.: 58° . Siedet größtentheils unzersetzt über 350° . Concentrirte Salpetersäure bildet Caprinsäure und andere Körper.

2 Methylseptdecylketon $C_{17}H_{35}.CO.CH_3$. *Bildung*. Bei der Destillation eines Gemenges von Baryumacetat und Baryumstearat im Vacuum (KRAFFT, B. 12, 1672). — Siedet etwas über $355,5^{\circ}$. Siedep.: $266,5^{\circ}$ bei 110 mm. Giebt bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch Margarinsäure $C_{17}H_{34}O_2$ und Essigsäure.

2 Dioctylacetone $CH_3.CO.CH(C_8H_{17})_2$. *Bildung*. Beim Kochen von Dioctylacetat mit alkoholischer Kalilauge (GUTHZET, A. 204, 10). — Flüssig; Siedep.: $325-330^{\circ}$.

1 Keton $C_{11}H_{22}O$.

Lauron $(C_{11}H_{23})_2CO$. *Bildung*. Bei der Destillation von Calciumlaurinat (OVERBECK, A. 84, 290). — Schuppen; Schmelzp.: 66° .

1 Keton $C_{17}H_{34}O$.

Myriston $(C_{13}H_{27})_2CO$ (OVERBECK, A. 84, 290). *Bildung*. Bei der Destillation von myristinsäurem Calcium. — Krystallisirt aus absolutem Alkohol in Schuppen. Schmelzp.: 66° . Verbindet sich nicht mit $NaHSO_3$.

1 Keton $C_{31}H_{62}O$.

Palmiton $(C_{15}H_{31})_2CO$ (PIRIA, A. 82, 249; MASKELYNE, J. 1855, 519). *Darstellung*. Wird mit $\frac{1}{4}$ ihres Gewichts an Kalk destillirt. Krystallisirt aus Alkohol in **Blättern**. Schmelzp.: 84° . Verbindet sich nicht mit $NaHSO_3$ (LIMPRICHT, A. 94, 246).

Wird von Oxydationsmitteln sehr schwer angegriffen; es entstehen hierbei But und Essigsäure. Brom erzeugt Dibrompalmiton $C_{31}H_{60}Br_2O$, bei 55° schn Blättchen, und $C_{31}H_{60}Br_2O.HBr$, ölig, Schmelzp.: $5,5^\circ$ (HERCZ, A. 166, 267).

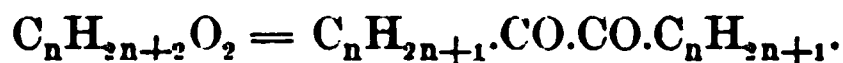
19. Keton $C_{35}H_{70}O$.

Stearon $(C_{17}H_{35})_2O$ (HEINTZ, J. 1855, 515, 516). *Bildung.* Bei der Destillation Stearinsäure für sich oder besser mit Kalk. — Blättchen, selbst in kochendem oder Aether schwer löslich. Schmelzp.: $87,8^\circ$. — Brom bildet krystallinisch-b Dibromostearon $C_{35}H_{68}Br_2O$. Schmelzp.: 72° .

20. Keton $C_{53}H_{106}O$.

Cerotinon $(C_{26}H_{53})_2CO$ (BRÜCKNER, J. pr. 57, 17). *Bildung.* Bei der Destillation von cerotinsaurem Blei. — Krystallisirt aus Aether in Blättern. Schmelzp.: 62° .

XXX. Diketone



Bildung. Beim Behandeln von Säurechloriden mit Natriumamalgam.

Dibutyryl $C_8H_{14}O_2 = C_3H_7.CO.CO.C_3H_7$. *Bildung.* Aus Chlorbutyryl (und Natriumamalgam (FREUND, A. 118, 35). — Gelbliches Oel. Siedep.: 24° . Zerfällt beim Kochen mit concentrirter Kalilauge in Buttersäure und eine bei 17° siedende Flüssigkeit $C_7H_{14}O$. Letztere verbindet sich nicht mit Ammoniak oder disulfit.

Diisovaleryl $C_{10}H_{18}O_2 = (CH_3)_2.CH.CH_2.CO.CO.CH_2.CH(CH_3)_2$. *Bildung.* Eintragen von Natrium in Isovalerylchlorid $C_5H_9O.Cl$, das vorher mit 5 Vol. Aether dünnt ist (BRÜHL, B. 12, 318). — Gelbliches Oel. Siedet unter theilweiser Zersetzung bei $270-280^\circ$. Destillirt unzersetzt bei $210-220^\circ$ unter einem Druck von 80—100 mm. Lässt man Natriumamalgam auf eine mit Essigsäure angesäuerte, alkoholische Lösung von Diisovaleryl einwirken, so erhält man eine bei 220° siedende Flüssigkeit $C_{10}H_{18}O$.

XXXI. Substitutionsprodukte der Fettsäuren.

1. Chlorderivate.

Chlor wirkt auf die Fettsäuren substituierend ein, und zwar um so leichter, je höher das Molekulargewicht der Säure ist. Bei der Essigsäure muss die Einwirkung durch ein gesetztes Jod oder anfängliches Arbeiten im Sonnenlicht eingeleitet, resp. beschleunigt werden. Das Chlor geht vorzugsweise an das mit der Carboxylgruppe verbundene Kohlenstoffatom. — Eine andere Methode der Darstellung von substituirten Fettsäuren ist die Einwirkung von PCl_5 auf Salze der Oxyssäuren. $[CH_3.CH(OH).CO_2]_2Ca = 2CH_3.CHCl.COCl + 2CaCl_2 + 2POCl_3$. Das entstandene Säurechlorid wird mit Wasser zerlegt. Man erhält den Ester oder die freie gechlorte Säure.

Die gechlorten Fettsäuren sind starke Säuren, deren Salze aber wenig beständig sind. Die Lösungen derselben müssen im Vacuum verdunstet werden, da beim Kochen leicht Zersetzung unter Bildung von Chlormetall eintritt. Das Chlor wird dabei durch Hydroxyl ausgetauscht und Oxyssäuren $C_nH_{2n}O_3$ gebildet. $C_nH_{2n-1}ClO_2 + C_nH_{2n-1}(OH)O_2 + KCl$. Schon durch anhaltendes Kochen mit viel (25 Thln.) Wasser werden die einfach gechlorten Fettsäuren völlig zerlegt in HCl und Oxyssäuren (THOMSON, A. 200, 75). Durch Behandeln mit KCN, KSH, K_2SO_3 u. a. wird in gechlorten Säuren das Chlor gegen CN, SH, SO_3H u. s. w. ausgetauscht.

Leichter als auf Säuren wirkt das Chlor auf manche Säurederivate, wie Nitrile, ein. Durch Zerlegen dieser Körper mit Wasser werden dann ebenfalls die Fettsäuren erhalten.

1. Chlorameisensäure (Chlorkohlensäure) $CClHO_2$. Nur die Ester dieser Säure sind existenzfähig. Man erhält sie beim Einleiten von Chlorkohlenoxyd in $COCl_2 + CH_4O = CClO_2.CH_3 + HCl$ (DUMAS, A. 10, 277).

Methylester $CH_3.CClO_2$. Siedep.: $66,5-67,5^\circ$ (MEYER, WURSTER, B. 6, 1863, 474).

Perchlorameisensäuremethylester $CCl_3.CClO_2$. (Siehe S. 186.)

Aethylester $C_2H_5.CClO_2$. *Darstellung.* Auf den Boden eines 10 Liter fassenden Ballons von weißem Glase wird einerseits (im Sonnenlichte) trocknes CO_2 , andererseits trocknes Chlor in gleich raschem Strome geleitet. Das Gasgemisch wird auf den Boden eines gleich großen Ballons und von da in gut gekühlten absoluten Alkohol geleitet (WILM, WISCHIN, J. 147, 150). — Erstickend riechende Flüssigkeit. Siedep.: 94° ; spec. Gew. = 1,133 bei 15° . Zerfällt bei vielen Reaktionen (WILM, WISCHIN) in C_2H_5Cl und CO_2 . Natrium wirkt nach der Gleichung: $2CClO_2.C_2H_5 + Na_2 = 2NaCl + CO + (C_2H_5)_2CO_2$; Zink-aethyl: $2CClO_2.C_2H_5 + Zn(CH_3)_2 = ZnCl_2 + 2CH_4 + 2C_2H_4 + 2CO_2$ (BUTLEROW, J. 93, 474). Mit Alkohol setzt sich Chlorameisensäureester schon bei gewöhnlicher Temperatur in HCl und Kohlensäureester um. $CClO_2.C_2H_5 + C_2H_5.OH = (C_2H_5)_2CO_2 + HCl$. Ammoniak (und überhaupt Ammoniakderivate) wirkt lebhaft ein und bildet Carbamin-ester; mit Harnstoff erhält man Allophansäureester.

Perchlorameisenäthylester $C_2Cl_5.CClO_2$. (Siehe S. 186.)

Propylester $C_3H_7.CClO_2$ (RÖMER, B. 6, 1101). Siedet unter Zersetzung bei 120° .

Dimethylamid der Chlorameisensäure $C_2H_5ClNO = ClCO.N(CH_3)_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von Dimethylamin in mit $COCl_2$ gesättigtes Benzol (MICHLER, ESCHERICH, B. 12, 1162). — Eigenthümlich riechende Flüssigkeit. Siedep.: 165° . Leicht löslich in Aether, C_2H_5 , CS_2 . Wird von Wasser allmählich zersetzt in HCl , CO , und Dimethylamin. Sehr reaktionsfähig: giebt mit Dimethylamin Tetramethylharnstoff $CO[N(CH_3)_2]_2$.

2. Chloressigsäure $CH_2Cl.CO_2H$. *Bildung.* Aus Aethylen und ClO_2 (PEBAL, B. 11, 186). Essigsäureanhydrid zerfällt durch Chlor bei 100° in Chloressigsäure und Chloracetyl: $(C_2H_3O)_2O + Cl_2 = C_2H_3ClO_2 + C_2H_3OCl$ (GAL, A. 122, 374). *Darstellung.* Durch erhitzte Essigsäure wird im Sonnenlichte Chlor geleitet (R. HOFFMANN, A. 102, 1). Wenn Essigsäure mit so viel Wasser versetzt, dass sie bei 0° nicht erstarrt, wird mit 50 g gemengt und unter Erhitzen Chlor eingeleitet. Die durch Rectificiren gereinigte Säure hält etwas Jodessigsäure (MÜLLER, A. 133, 156). Chlor wirkt auf mit Jod versetztes Chloracetyl lebhaft ein. Man zersetzt das Produkt mit der äquivalenten Menge Wasser (JAZUKOWITSCH, 1868, 231). Die flüssige Chloressigsäure erstarrt zu nadelförmigen Krystallen; beim raschen Erstarren bilden sich rhombische Tafeln. Schmelzp.: 62° ; Siedep.: $185-187^\circ$; spec. Gew. (im flüssigen Zustande) = 0,9947 bei 73° . Zerfließt an der Luft. Löst sich leicht in Wasser unter bedeutender Temperaturerniedrigung. Zersetzt sich beim anhaltenden Erhitzen mit Wasser vollständig in HCl und Glykolsäure (BRUCHANAN, B. 4, 104 und 106). Die Säure und namentlich ihr Dampf sind ätzend sauer und zerstören Organismen. Verhalten der Chloressigsäure gegen Basen: SCHREIBER, J. pr. (2) 13. Hydroxyde einwerthiger Metalle (KHO u. s. w.) zerlegen Chloressigsäure wesentlich in Chlormetall und Glykolsäure, Hydroxyde zweiwerthiger Metalle (BaH_2O u. s. w.) bilden Diglykolsäure $C_4H_6O_6$. Ist die Base aber in Wasser schwer- oder unlöslich, wird die Wirkung des Wassers vor, d. h. es entstehen HCl und Glykolsäure.

Salze: HOFFMANN. $KC_2H_3ClO_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Blättchen, in Wasser sehr leicht löslich. $C_2H_3ClO_2 + C_2H_3ClO_2$. Krystallschuppen, in Wasser schwer löslich. $BaC_2H_3ClO_2 + 2H_2O$. Manche Krystalle, zersetzt sich nur wenig beim Abdampfen und eignet sich daher zur Abreinigung der Chloressigsäure als Salz, zumal es in kaltem Wasser bedeutend weniger löslich ist als in heissem. $AgC_2H_3ClO_2$. In kaltem Wasser schwer löslich, leichter in heissem, woraus in Schuppen krystallisirt. Verpufft bei $110-120^\circ$.

Methylester $CH_3.C_2H_3ClO_2$ (HENRY, B. 6, 743). *Bildung.* Eine Lösung von Chloracetyl in Holzgeist wird mit HCl gesättigt. Siedep.: 130° bei 740 mm (SCHREIBER, A. 147, 8; 120° (P. MEYER, B. 8, 1152); spec. Gew. = 1,22 bei 15° .

Aethylester $C_2H_5.C_2H_3ClO_2$ (WILM, A. 102, 109). *Darstellung.* 100 g Chloressigsäure, 120 g Alkohol und 25 g Schwefelsäure werden 6 Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt (CONRAD, A. 188, 218). Siedep.: $113,5^\circ$ (WILM); $114-116^\circ$; spec. Gew. = 1,1585 bei 20° gegen Wasser von 1° (BRÜHL, A. 203, 209). Bildet mit Ammoniak Chloracetyl. Beim Erhitzen mit Methylsulfid auf 100° entsteht eine Verbindung $CH_3CH_2COOCH_2CH_2CH_3$ (LETTIS, J. 1878, 686).

Chloressigsäures Chloräthyl $C_2H_5ClO_2 = CH_2ClCH_2O.COCHCl$. *Bildung.* Aus Aethylen und ClO_2 (MULDER, BREMER, B. 11, 1968). Siedet nur im Vacuum zerfällt bei $140-145^\circ$. Beim Kochen mit Wasser wird Chloressigsäure gebildet.

Propylester $C_3H_7.C_2H_3ClO_2$. Siedep.: 161° bei 740 mm (SCHREIBER, A. 147, 8).

Chlorid $C_2H_3ClO_2 = CH_2ClCOCl$. *Bildung.* Aus Chloracetyl und Chlor im Sonnenlicht (WURTZ, A. 102, 95); aus Chloracetyl, Chlor und Jod (JAZUKOWITSCH, —

Darstellung. Man lässt PCl_3 auf bis 100° erhitze Chloressigsäure tropfen (WILDE, A. 1372). — Siedep.: $105\text{--}106^\circ$; spec. Gew. = 1,495 bei 0° (WÜRTZ).

Bromid $\text{CH}_2\text{Cl.COBr}$ (WILDE, A. 132, 173; GAL, A. 132, 180). *Darstellung.* 94 Thln. Chloressigsäure und 15 Thln. rothen Phosphor bringt man allmählich 160 Thle. B — Siedep.: 127° ; ($133\text{--}135^\circ$, G.); spec. Gew. = 1,913 bei 9° .

Amid $\text{CH}_2\text{Cl.CO.NH}_2$. *Darstellung.* Man vermischt ohne zu schütteln 1 Vol. Chloressigester mit 2 Vol. concentrirtem Ammoniak. Die nach 24 Stunden ausgeschiedene Krystallmasse wird aus möglichst wenig siedendem Wasser umkrystallisirt (MENSCHUTKIN, JERMOLAN, Z. 1871, 5). — Dicke prismatische Krystalle, Schmelzp.: $119,5^\circ$ (M., J.). Siedet unter theilweiser Zersetzung bei $224\text{--}225^\circ$ bei 743 mm (BISSCHOPINCK, B. 6, 734). Löst sich in 10 Thln. Wasser bei 24° und in 10,5 Thln. absolutem Alkohol bei 24° , woraus es in breiten Blättern krystallisirt (WILLM, A. 102, 111). — Verhalten gegen PCl_3 : WALLACH, A. 184, 30. — $(\text{C}_2\text{H}_2\text{ClO.NH})_2\text{Hg}$. Nadeln, in siedendem Wasser sehr schwer löslich, in kaltem fast gar nicht (M., J.).

Nitril $\text{CH}_2\text{Cl.CN}$. *Bildung.* Aus dem Amid und P_2O_5 . — Stechend riechende Flüssigkeit. Siedep.: $123\text{--}124^\circ$; spec. Gew. = 1,204 bei $11,2^\circ$ (BISSCHOPINCK, B. 6, 7). Siedet nicht unzersetzt bei $126\text{--}127^\circ$; spec. Gew. = 1,193 bei 20° (ENGLER, B. 6, 10).

Phosphid $\text{CH}_2\text{Cl.CO.PH}_2$ (STEINER, B. 8, 1179). *Bildung.* PH_3 wird in Chlorid $\text{CH}_2\text{Cl.COCl}$ geleitet. — Weißes Pulver, zerfällt in feuchtem Zustande langsam in PH_3 und Chloressigsäure.

Aldehyd $\text{CH}_2\text{Cl.CHO}$. *Bildung.* Aus Dichloräther und concentrirter Schwefelsäure (JACOBSEN, B. 4, 216); aus Chlorvinyl $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$, HClO und HgO (GLINSKY, Z. 1868, 678). — *Darstellung.* Chlorvinyl wird unter heftigem Schütteln in ein abgekühltes Gemisch von HClO und HgO geleitet. Beim Stehen in der Kälte scheiden sich Krystallkrusten der Verbindung $\text{C}_2\text{H}_3\text{ClO} + \text{Hg}_2\text{Cl}_2$ aus, die bei 96° schmelzen (GLINSKY, Z. 1868, 617). Durch H_2S oder Destillation mit HCl gewinnt man daraus den freien Aldehyd (GLINSKY, Z. 1868, 647). — Monochloraldehyd ist flüssig und nicht unzersetzt flüchtig, an der Luft geht er in Chloressigsäure über. Mit Wasser bildet er ein Hydrat $\text{C}_2\text{H}_3\text{ClO} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, das in Aether in Tafeln krystallisirt und bei $64\text{--}75^\circ$ schmilzt. Er reducirt ammoniakalische Silberlösung und liefert mit KCy ein Oel $\text{C}_2\text{H}_3\text{ClO.C}_2\text{H}_3\text{CNO}$, das mit HCl in Essigsäure und Chlormilchsäure zerfällt (GLINSKY, Z. 1870, 513; B. 6, 1256). — $\text{C}_2\text{H}_3\text{ClO.NaHSO}_4 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ (G., Z. 1870, 649).

Gechlortes Methyläthylacetal $\text{CH}_2\text{Cl.CH} \begin{smallmatrix} \text{OCH}_2\text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{smallmatrix}$. *Bildung.* Aus Dichloräther und Natriummethylat (LIEBEN, A. 146, 202). — Flüssig. Siedep.: 137° ; spec. Gew. 1,056 bei $13,5^\circ$.

Chloracetal $\text{CH}_2\text{Cl.CH(OC}_2\text{H}_5)_2$. Siehe S. 240.

Chloraldehyd-Alkoholat $\text{C}_4\text{H}_9\text{ClO}_2 = \text{CH}_2\text{Cl.CH} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{smallmatrix}$. *Bildung.* Durch Erhitzen von Dichloräther mit dem 7fachen Vol. Wasser auf $115\text{--}120^\circ$ (ABELJANZ, A. 217). — Siedet bei $93\text{--}95^\circ$ ($95\text{--}96^\circ$, JACOBSEN, B. 4, 216), geht aber durch wiederholte Destillation in das Condensationsprodukt $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{Cl}_2\text{O}_3$ (Siedep.: $163\text{--}165^\circ$) über, welches durch Schwefelsäure in Chloraldehyd und Aethylschwefelsäure gespalten wird (Siehe S. 140.) — Durch anhaltendes Erhitzen mit Wasser entstehen aus Chloraldehyd-Alkoholat Chloraldehyd, resp. Glykolaldehyd und Alkohol.

Chloraldehyd-Essigester $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{ClO}_3 = \text{CH}_2\text{Cl.CH} \begin{smallmatrix} \text{OC}_2\text{H}_3\text{O} \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{smallmatrix}$ (BAUER, A. 134). *Bildung.* Aus Dichloräther und Silberacetat. — Siedep.: 170° .

Chloraldehyd-Chloracetyl $\text{CH}_2\text{Cl.CHCl.OC}_2\text{H}_3\text{O}$. *Bildung.* Durch Reduktion von Chloral-Chloracetyl mit Zink und Essigsäure (CURIE, MILLIET, B. 9, 1611). Flüssig. Siedep.: $146\text{--}148^\circ$; beim Erhitzen mit Wasser auf 100° entstehen HCl , Essigsäure und braune Flecken.

Keton $\text{CH}_2\text{Cl.CO.CH}_2\text{Cl}$. Siehe symmetrisches Dichloraceton.

Dichloressigsäure $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2\text{O}_2 = \text{CHCl}_2.\text{CO}_2\text{H}$. *Bildung.* Beim Chloriren von Essigsäure (MAUMENÉ, A. 133, 154; MÜLLER, A. 133, 159). Perchloräthylen C_2Cl_4 und triäthylalkoholat geben bei 120° Dichloressigester (GEUTHER, FISCHER, J. 1864, 1). $\text{CCl}_4 : \text{C}_2\text{Cl}_4 + \text{C}_2\text{H}_5\text{ONa} + \text{H}_2\text{O} = \text{CHCl}_2.\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 + \text{NaCl} + \text{HCl}$. Aus Chloral und Chlorkaliumlösung (WALLACH, A. 173, 295) $\text{CCl}_3.\text{CHO} + \text{KCN} + \text{H}_2\text{O} = \text{CHCl}_2.\text{CO}_2\text{H} + \text{KCNH}_2$. Wendet man alkoholische Lösungen an, so erhält man Dichloressigester. — *Darstellung.* Man kocht 84 g gelbes Blutlaugensalz, 50 g Chloralhydrat und 250 g Wasser 1—2 Stunden lang am Kühler, filtrirt, wäscht mit 200 cem kochendem Wasser und kocht

als Blutlaugensalz zerlegt ist. Hierauf wird zur Trockne verdampft und das dichloressigsäure aluminium mit Alkohol ausgezogen (WALLACH, *B.* 10, 1526). Man trocknet es und zerlegt es in der Röhre mit Salzsäuregas (WALLACH, *B.* 9, 1212). — Aetzend saure Flüssigkeit; Siedep.: 39–121°. Wird unter 0° fest. Spec. Gew. = 1,5216 bei 15° (MAUMENÉ). Das Kaliumsalz $\text{K}_2\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4\text{O}_3$ krystallisirt aus Alkohol in Blättern (WALLACH). — Ag $\bar{\text{A}}$. Schwer löslicher Niederschlag. Zerfällt beim Erwärmen in CO , CO_2 , AgCl u. s. w. (MAUMENÉ).

Methylester $\text{C}_2\text{H}_5\text{C}_2\text{HCl}_2\text{O}_2$. Siedep.: 142–144° (WALLACH, *A.* 173, 290).

Aethylester $\text{C}_2\text{H}_5\text{C}_2\text{HCl}_2\text{O}_2$. *Darstellung.* Man fügt zu einer Lösung von 50 g Chloraldehydhydrat in absolutem Alkohol allmählich eine möglichst concentrirte Lösung von 16 g KOH. Nach beendeter Reaction wird mit Wasser gefällt (WALLACH, *B.* 10, 1527). Äquivalente Mengen Chloraldehydhydrat und trocknes Natriumacetat werden mit Alkohol gelinde erwärmt (WALLACH, *B.* 10, 2123). — Flüssig. Siedep.: 156° bei 738,2 mm; spec. Gew. = 1,2821 bei 20° gegen Wasser von 4° (BRÜHL, *A.* 203, 22). — Geht beim Behandeln mit Silber oder Natrium in Maleinsäureester $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ über. Zerfällt beim Kochen mit alcoholischem Cyankalium in dichloressigsäures Kalium und dann in Essigsäure und Oxalaldehyd (CLAUS, *B.* 11, 496 und 1044).

Isobutylester $\text{C}_4\text{H}_9\text{C}_2\text{HCl}_2\text{O}_2$. Siedep.: 182–184° (WALLACH).

Amid $\text{C}_2\text{HCl}_2\text{O.NH}_2$. *Bildung.* Aus dem Ester und alkoholischen Ammoniak (RUTHER, *J.* 1864, 317); beim Schütteln einer concentrirten wässrigen Lösung von Chloraldehydhydrat $\text{C}_2\text{HCl}_2\text{O.CNH}_2$ mit wässrigem Ammoniak (PINNER, FUCHS, *B.* 10, 136). — Große rhombische Säulen; Schmelzp.: 96° (G.); 98° (P.; F.); Siedep.: 233–234° bei 745 mm (BISCHOPINCK, *B.* 6, 734). — PCl_5 wirkt auf das Amid und bildet den krystallisirten, aber sehr unbeständigen Körper $\text{CHCl}_2\text{CCLN.POCl}_2$ (WALLACH, *B.* 194, 28).

Aethylamid $\text{C}_2\text{H}_5\text{CINO} = \text{CHCl}_2\text{CO.NH(C}_2\text{H}_5)$. Krystalle. Schmelzp.: 57°; Siedep.: 225–227°. Unlöslich in Wasser. Bei der Einwirkung von PCl_5 entstehen: 1) das Chlorid $\text{CHCl}_2\text{CCL}_2\text{N(C}_2\text{H}_5)\text{POCl}_2$; Siedep.: 140–150°, und 2) das Imidchlorid $\text{CHCl}_2\text{CCLN(C}_2\text{H}_5)$; Siedep.: 161–164° (WALLACH, KAMENSKI, *B.* 13, 517).

Nitril CHCl_2CN . Flüssig. Siedep.: 112–113°; spec. Gew. = 1,374 bei 11,4° (BISCHOPINCK, *B.* 6, 732).

Aldehyd CHCl_2CHO (PATERNO, *Z.* 1868, 667). *Bildung.* Bei der Destillation von Dichloracetal mit Schwefelsäure. — *Darstellung.* Ein Volum Dichloracetal wird mit 1 Vol. Vitriolöl, das vorher mit 2 Vol. Wasser verdünnt ist, aus dem Oelbade bei 140–145° abdestillirt (GRIMM, ADAM, *H.* 34, 29). — Flüssig. Siedep.: 88–90°. Bei Gegenwart von Salzsäure verwandelt er sich mit der Zeit in eine feste, amorphe, in Alkohol unlösliche Masse, die auf 120° erhitzt, wieder in den flüssigen Dichloraldehyd übergeht. Im Gegensatz zu Monochloraldehyd oxydirt sich der Dichloraldehyd nicht an der Luft. Oxidirende Salpetersäure führt ihn aber leicht in Dichloressigsäure über. — PCl_5 erzeugt Dichloräthylenchlorid $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4 = \text{CHCl}_2\text{CHCl}_2$ (Siedep.: 147°) (PATERNO, PISATI, *Z.* 1871, 385). Bei der Aldehyd stark salzsäurehaltig, so erhält man mit PCl_5 den Körper $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4\text{O} = \text{CHCl}_2\text{CHO} + \text{PCl}_5 = \text{POCl}_2$. Derselbe bildet ein bei 250° siedendes Oel, das durch alcoholisches Kali in die Verbindung $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4\text{O}$ (Siedep.: 196°) übergeht. Letztere vermischt sich mit Brom zu krystallisirtem Bromid $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4\text{Br}_2\text{O}$ (Schmelzp.: 60°) (PATERNO, *Z.* 1869, 286).

Paradichloraldehyd $(\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4\text{O})_n$ bildet sich, wenn der gewöhnliche Dichloraldehyd in concentrirter Schwefelsäure in Berührung bleibt. Er entsteht daher sofort aus Dichloracetal, wenn das Gemenge desselben mit Schwefelsäure in der Kälte stehen bleibt. Es wachst mit Wasser und krystallisirt aus Alkohol um (JACOBSEN, *B.* 8, 87).

Pyramiden. Schmelzp.: 129–130°; spec. Gew. = 1,69. Sublimirt bei 210–220° unter Bildung von wenig gewöhnlichem Dichloraldehyd. Die totale Umwandlung in Essigsäure erfolgt beim Erhitzen im Rohr auf 240–245°, oder mit conc. H_2SO_4 auf 150–160°. Leicht löslich in heißem Alkohol; spurenweise löslich in siedendem Wasser.

Dichloressigsäure $\text{CCl}_2\text{CO}_2\text{H}$. *Bildung.* Aus Essigsäure und Chlorgas im Sonnenlichte (DUMAS, *A.* 32, 101); bei der Oxydation des Chlorals mit rauchender Salpetersäure (LIEBE, *A.* 54, 183); beim Einwirken von Chlor, in der Sonne, auf unter Wasser befindliches Perchloräthylen, $\text{CCl}_2\text{CCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{Cl} = \text{CCl}_2\text{CO}_2\text{H} + 3\text{HCl}$ (KOLBE). — *Darstellung.* Ein Thl. Chloralhydrat und 3 Thle. rauchende Salpetersäure bleiben 3–4 Tage im Sonnenlichte stehen, bis sich keine rothen Dämpfe entwickeln. Dann wird destillirt (BERNST, *Z.* 1871, 349; JUDSON, *B.* 3, 782). Zu einer concentrirten Lösung von 2 Mol. Essigsäure setzt man die Lösung von 1 Mol. Kaliumpermanganat, filtrirt vom Hyperoxyd ab, versetzt mit Phosphorsäure und destillirt (CLERMONT, *B.* 9, 191).

Zerfließliche, in Wasser sehr leicht lösliche Rhomboëder. Schmelzp.: $52,3^{\circ}$; 195° (CLERMONT); spec. Gew. = 1,617 bei 46° (H_2O von $15^{\circ} = 1$) (DUMAS). Amalgam und Wasser bilden Essigsäure (MEISEN). Zerfällt beim Kochen mit A oder Kali in CO_2 und Chloroform. $CCl_3CO_2H = CCl_3H + CO_2$. Aus Natrium und Trichloressigsäure entstehen $NaCl$, Na_2CO_3 und ameisensaures Natrium. Essigester und Natriumalkoholat setzen sich erst in der Wärme um zu Orthoessigsäureester $CH(OC_2H_5)_3$, äthylkohlensaurem Natrium $Na(C_2H_5)CO_2$ und $NaCl$ (K 1876, 521). Kaliumsulfid erzeugt das Kaliumsalz der Sulfochloroessigsäure, $CHClCO_2K + 1\frac{1}{2}H_2O$ (RATHKE, A. 161, 166). — Die Salze der Trichloressigsäure sind in Wasser leicht löslich. — Bei der trocknen Destillation des Natriumsalzes tritt Chloracetylchlorid $C_2Cl_3O.Cl$, freie Trichloressigsäure, Trichloressigsäureanhydrid, $COCl_2$, $NaCl$ und wenig C_2Cl_6 auf (HENRY, B. 12, 1844).

Salze: DUMAS; CLERMONT, J. 1871, 550; 1872, 496; 1873, 535; JUDSON. $C_2Cl_3O_2 + 2H_2O$. Schuppen (D.). Schmelzp.: 80° . Wird bei 160° wasserfrei. Bei stärkerem Erhitzen in NH_4Cl , $COCl_2$ und CO (MALAGUTI, A. 56, 287). — $NH_4C_2Cl_3O_2$. Oktaëdrische Krystalle (C.). — $Li\bar{A} + 2H_2O$. Zerfließliche Prismen (C.). — $+ 3H_2O$ (C.). — $K\bar{A} + \frac{1}{2}H_2O$. Nadeln. (D.). Zerfällt beim Erhitzen mit Brom in CO_2 und Bromchloroform. $K.C_2Cl_3O_2 + Br_2 = CO_2 + CCl_3Br + KBr$. Mit Jod nur etwas Perchloräthan C_2Cl_6 (HOFF, B. 10, 678). — $K.C_2Cl_3O_2.C_2Cl_3O_2$. Oktaëder $Mg\bar{A}_2 + 4H_2O$ (C.). — $Ca\bar{A}_2 + 6H_2O$. Prismatische Nadeln (C.). — $Sr\bar{A}_2 + 6H_2O$. $Ba\bar{A}_2 + 6H_2O$. Breite Blättchen (C.). — $Zn\bar{A}_2 + 6H_2O$. Blättchen (C.). — $Hg_2\bar{A}_2$ zerfällt; krystallisiert aus viel Wasser in kleinen Nadeln. — $Hg\bar{A}_2$. Prismatische Nadeln. — $Pb\bar{A}_2 + H_2O$. Große rhombische Prismen. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. Charakteristisches Salz (J.). — $Tl\bar{A}$. Prismatische Nadeln. — $Tl.C_2Cl_3O_2.C_2Cl_3O_2$. Oktaëder. — $Ni\bar{A}_2 + 4H_2O$ (C.). — $Cu\bar{A}_2 + 6H_2O$ (J.). — $Ag\bar{A}$. Kleine Körner oder Blättchen löslich in Wasser.

Der Perchloroessigsäuremethylester $CCl_3.C_2Cl_3O_2$ ist identisch mit Perameisensäureäthylester $C_2Cl_5.CClO_2$ (s. S. 186).

Äthylester $C_2H_5.C_2Cl_3O_2$. Siedep.: 164° ; spec. Gew. = 1,369 bei 15° (C 191, 58); 166° bei 738,2 mm; spec. Gew. = 1,3826 bei 20° (gegen Wasser von 4°) (A. 203, 22). — Zerfällt beim Erhitzen mit KCy und absolutem Alkohol in Chloroform (CLAUS). — Isomeres essigsaures Trichloräthyl $C_2H_5Cl_3.C_2H_3O_2$.

Perchloroessigsäureäthylester $C_2Cl_5.C_2Cl_3O_2$. *Darstellung*. Man leitet Chlor durch Essigäther, zuletzt in der Sonne, und bringt dann die Flüssigkeit in eine Chlor gefüllte Flasche und setzt diese der Sonne aus (LEBLANC, A. ch. [3] 10, 200). — unzersetzt bei 245° siedende Flüssigkeit; spec. Gew. = 1,79 bei 25° . Zersetzt in feuchter Luft allmählich in HCl und Trichloressigsäure, mit Weingeist sofort in Essigester und HCl . Ammoniak wirkt heftig ein unter Bildung von Trichloracet. Durch eine auf 400° erhitzte Röhre geleitet, zerfällt der Ester in Trichloracet. $C_2Cl_5.C_2Cl_3O_2 = 2CCl_3.COCl$. Ebenso zum Theil beim Destilliren (MALAGUTI [3] 16, 57; CLOËZ, A. ch. [3] 17, 304).

Isobutylester $C_4H_9.C_2Cl_3O_2$. Siedep.: $187-189^{\circ}$ (JUDSON).

Chlorid $C_2Cl_3O.Cl$. *Bildung*. Beim anhaltenden Chloriren von Aether, in der Sonne: $(C_2H_5)_2O + 20Cl = C_2Cl_4O + C_2Cl_6 + 10HCl$ (REGNAULT; MALAGUTI). — bei der Destillation von Perchloräther $(C_2Cl_5)_2O$ (S. 139), oder von Perchloräther. Aus C_2Cl_4 und SO_3 bei 150° : $C_2Cl_4 + SO_3 = C_2Cl_4O + SO_2$ oder von C_2Cl_6 und $2SO_3 = C_2Cl_4O + S_2O_5Cl_2$ (PRUDHOMME, Z. 1870, 380). — *Darstellung*. Aus Trichloressigsäure und PCl_3 (GAL., Bl. 20, 11). Aus Chloracetyl und 3 Mol. PCl_3 oder Ueberleiten von Salzsäuregas über ein erhitztes Gemenge von Trichloressigsäure und P_2O_5 (DERICI, B. 11, 1971). — Flüssig. Siedep.: 118° (cor.); spec. Gew. = 1,6291 bei 0° (gegen Wasser von 4°) (THORPE, Soc. 37, 189). (Ausdehnungskoeffizient THORPE). Verhält sich gegen Wasser, Alkohol und Alkalien wie Perchloroessigsäure.

Bromid $CCl_3.COBr$. *Bildung*. Aus PBr_3 und Trichloressigsäure. — Siedep.: 143° (GAL., J. 1873, 536). Spec. Gew. = 1,900 bei 15° (HOFFERICHTER [2] 20, 196).

Jodid $CCl_3.COJ$. *Bildung*. Aus PJ_3 und Trichloressigsäure. — Flüssig gegen 180° (GAL.).

Cyanid $CCl_3.CO.CN$. *Bildung*. Aus dem Bromid $CCl_3.COBr$ und Cyan. Siedep.: 100° (HOFFERICHTER, J. pr. [2] 20, 196). — *Darstellung*. Man kocht äquivalente Mengen $CCl_3.COBr$ und $HgCy_2$ und fraktioniert das Produkt (CLAISEN, ANTWEILER, B. 13, 1870). — Unangenehm riechende, zu Thränen reizende Flüssigkeit. Siedep.: $121-122^{\circ}$; spec. Gew. = 1,559 bei 15° . Wird von Wasser heftig zersetzt in HCy und

Säure. Wird von concentrirter Kalilauge langsam unter Bildung von NH_3 und KCN zersetzt. Zerfällt mit HCl in NH_4Cl und Isotriglycerinsäure $\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}_3\text{O}_4$.

Polymeres Cyanid $(\text{CCl}_3\text{CO.CN})_x$. *Bildung.* Aus Trichloracetyl bromid und Cyanäther bei 150° , neben dem normalen Cyanid (HOFERICHTER). Große quadratische Tafeln des rhombischen Systems (aus Aetheralkohol). Schmelzp.: 140° . Leicht löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in kaltem Wasser. Zersetzt sich bei längerem Kochen in Wasser unter Entwicklung von Blausäure.

Anhydrid $(\text{C}_2\text{Cl}_3\text{O})_2$. Entsteht in kleiner Menge, neben dem Chlorid, bei anhaltendem Kochen von Trichloressigsäure mit PCl_5 (BUCKNEY, THOMSEN, B. 10, 698), oder nach abwechselndes Behandeln von Trichloressigsäure mit P_2O_5 und mit $\text{C}_2\text{Cl}_3\text{O.Cl}$ (MONTGOMERY, B. 30, 505). -- Flüssig; Siedep.: $222-224^\circ$. Zieht mit großer Begierde Wasser an, dabei in Trichloressigsäure übergehend.

Amid $\text{CCl}_3\text{CONH}_2$. *Bildung.* Aus Perchlorameisensäureäthylester, Perchloressigsäureester oder Perchloräther und Ammoniak (MALAGUTI, A. 56, 286; CLOËZ, A. 60, 31). -- *Darstellung.* Aus Trichloressigester und NH_3 . -- Krystallisirt aus kochendem Wasser in rhombischen Tafeln. Schmelzp.: $135-136^\circ$; Siedep.: $238-239^\circ$. Leicht löslich in Weingeist, noch leichter in Aether, sehr wenig in Wasser.

Bei Gegenwart von wenig Wasser und an der Sonne wirkt Chlor auf Trichloracetamid ein und erzeugt das gechlorte Amid $\text{CCl}_3\text{CONHCl}$. Dasselbe bildet zum Theil unzersehbare scheidende Nadeln. Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol oder Aether. In basische Säure. Löst sich unzersetzt in kalten Alkalien, damit krystallisirte Salze bildet. Beim Kochen mit Aetzkali zerfällt es: $\text{CCl}_3\text{CO.NHCl} + 7\text{KHO} = 4\text{KCl} + \text{CO}_2 + \text{KCHO}_2 + \text{NH}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ (CLOËZ).

Trichloracetamid und PCl_5 bilden den Körper $\text{C}_2\text{Cl}_5\text{NPO} = \text{CCl}_3\text{CClN.POCl}_2$. Strige Krystallmasse; Schmelzp.: $78-81^\circ$; Siedep.: $255-259^\circ$. Sehr unbeständig (WALLACH, A. 184, 23).

Phosphid $\text{CCl}_3\text{CO.PH}_2$. *Bildung.* Aus dem Chlorid und PH_3 (CLOËZ, A. ch. 17, 240). Krystallschuppen, unlöslich in Wasser, wenig in Weingeist oder Aether.

Aethylamid $\text{C}_2\text{H}_5\text{CCl}_2\text{NO} = \text{CCl}_2\text{CO.NH(C}_2\text{H}_5)$. Große Tafeln. Schmelzp.: 74° ; Siedep.: $259-260^\circ$. -- Liefert beim Behandeln mit PCl_5 das flüssige Imidchlorid $\text{C}_2\text{H}_5\text{CCl}_2\text{N.C}_2\text{H}_5$, welches mit Wasser wieder Trichloracetäthylamid regenerirt (WALLACH, JAKENSKI, B. 23, 517).

Nitril CCl_3CN . *Bildung.* Aus dem Amid und P_2O_5 (BISCHOPINCK, B. 6, 732); nach Chloriren von Acetonitril bei Gegenwart von Jod (BECKERTS, B. 9, 1594). -- Flüssig; Siedep.: $83-84^\circ$; spec. Gew. = 1,439 bei $12,2^\circ$ (BISCH.).

Aldehyd (Chloral) CCl_3CHO . *Bildung.* Beim anhaltenden Chloriren von absoluten Alkohol (LIEBIG, A. 1, 189); bei der Destillation von Stärke (oder Zucker) mit Salzsäure und Salzsäure (STÄDELER, A. 61, 101); beim Chloriren von wässrigem Aldehyd, erst in der Kälte und dann beim Erwärmen (PINNER, B. 4, 256; WÜRTZ, VOGT, 1871, 679). Durch Erhitzen von Trichloracetal mit Schwefelsäure auf 150° (PATERSON, B. 10, 256). Aus Tetrachloräther $\text{CCl}_4\text{CHCl.OCC}_2\text{H}_5$ durch Destilliren mit conc. H_2SO_4 und Erhitzen mit Wasser auf 100° im Rohr (WÜRTZ, VOGT). *Darstellung.* Man leitet Chlor durch absoluten Alkohol, anfangs in der Kälte, dann unter Erwärmen, zuletzt bis zum Sieden. Das erhaltene Chloralalkoholat $\text{C}_2\text{H}_5\text{CCl}_2\text{O.C}_2\text{H}_5\text{O}$ (PERSONNE, Z. 1870, 172 und 351) wird mit dem doppelten Volumen Schwefelsäure geschüttelt, das freie Chloral abgehoben und mit CaO rektificirt. Durch Zusetzen von Wasser führt man es in Chloralhydrat über, das durch Lignum, CHCl_3 , Terpentinöl, FLÜCKIGER, Z. 1870, 132 unkrystallisirt wird. Als Nebenprodukte erhält man bei der Chloralbereitung Chloräthyliden CH_2CHCl_2 , Aethylenchlorid $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ und gechlortes Aethylenchlorid $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_3$ (Siedep.: 115°) (KRAMER, B. 3, 257). Diese lassen sich in den Vorlagen condensiren.

Die Bildung des Chlorals aus Alkohol erklärt sich durch eine zunächst oxydirende Wirkung des Chlors auf Alkohol. Der entstehende Aldehyd vereinigt sich im Momente des Entstehens mit Alkohol zu Acetal, und Letzteres wird dann zu Trichloracetal chlorirt. Die freie Salzsäure spaltet endlich das Trichloracetal in $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ und Chloralalkoholat (PERSONNE, B. 3, 910). I. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{Cl}_2 = \text{CH}_3\text{CHO} + 2\text{HCl}$. II. $\text{CH}_3\text{CHO} + \text{H}_2\text{OH} = \text{CH}_3\text{CH(OC}_2\text{H}_5)_2 + \text{H}_2\text{O}$. III. $\text{CH}_3\text{CH(OC}_2\text{H}_5)_2 + 6\text{Cl} = \text{CCl}_3\text{CH(OC}_2\text{H}_5)_2 + 3\text{HCl}$. IV. $\text{CCl}_3\text{CH(OC}_2\text{H}_5)_2 + \text{HCl} = \text{C}_2\text{H}_5\text{Cl} + \text{CCl}_3\text{CH(OH).C}_2\text{H}_5$. -- Nach WÜRTZ und VOGT bildet der Aldehyd mit Alkohol und HCl zunächst Chloräther. $\text{CH}_3\text{CHO} + \text{HCl} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = \text{CH}_3\text{CHCl.OCC}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$. Dieser wird durch Chloriren in Tetrachloräther über $\text{CCl}_4\text{CHCl.OCC}_2\text{H}_5$, welcher durch Alkohol in Trichloracetal übergeführt wird, mit Wasser aber in Chloral und $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ zerfällt.

Quantitative Bestimmung des Chlorals. Etwa 5 g Chloralhydrat werde Wasser gelöst, überschüssiges (etwa 35 ccm) Normalnatron (40 g NaOH im Liter) zugeg und der Ueberschuss des freien Natrons mit Normalsäure titirt (165,5 g Chloralhydrat neutralisiren 1000 ccm Normalnatron: $C_2Cl_3HO + NaHO = CHNaO_2 + CHCl_3 + H_2O$). Ist das Chloral salzsäurehaltig, so wird seine Lösung zuvor mit $CaCO_3$ geschüttelt (V. MEYER, HAFETER, B. 6, 600).

Das freie Chloral ist eine bei 97,2° (corr.) siedende Flüssigkeit; spec. Gew. = 1, bei 0° (gegen Wasser von 4°) (THORPE, Soc. 37, 191); = 1,52813 bei 9,4°. (Ausdehnungscoefficient: THORPE). Siedep.: 96—97° bei 750 mm; spec. Gew. = 1,5121 bei 20° (gegen Wasser von 4°) (BRÜHL, A. 203, 11). — Leicht löslich in Wasser.

Concentrirte wässrige Alkalien spalten das Chloral schon in der Kälte in Chloroform und Ameisensaures Alkali. Alkoholisches Kali bildet $CHCl_3$ und Ameisensäure (KEKULÉ, A. 119, 188). (Darstellung von reinem Chloroform.) Durch Zink und Salz wird Chloral in Aldehyd übergeführt (PERSONNE, A. 157, 113); rauchende Salpetersäure oxydirt zu Trichloressigsäure (KOLBE). Chloral fällt nicht die Silberlösung; beim Erhitzen mit ammoniakalischer Silberlösung wird aber Silber mit Spiegelbildung reduziert (STÄDELER, A. 106, 253). — Chlor ist selbst in der Sonne ohne Wirkung auf Chloral. Beim Erhitzen mit Brom auf 150° entstehen CCl_3COBr , CCl_3Br , CO und HBr (OLIVERO, B. 7, 1461). PCl_5 erzeugt Pentachloräthan C_2HCl_5 (PATERNO, A. 151, 117); P bildet $C_2HCl_3Br_2$ (PATERNO, J. 1871, 512). P_2S_5 entzieht dem Chloral Wasser und hinterlässt Trichloräthylen C_2HCl_3 (PATERNO, OGLIALORO, B. 7, 81). — Rauche Schwefelsäure verbindet sich in der Kälte mit Chloral; beim Erwärmen entsteht Chloralhydrat. — Jodkalium wirkt auf Chloral, bei Gegenwart von Wasser, unter Bildung von Jodchloroform ein. Beim Erhitzen von Chloral mit Jodsäure und Wasser auf 100° entstehen CO_2 , $CHCl_3$, JCl_3 und Jod (AMATO, J. 1875, 473).

Metachloral. Bei spurenweiser Gegenwart von Beimengungen geht das Chloral allmählich in amorphes, in Wasser unlösliches Metachloral über. Schneller erfolgt die Umwandlung durch Stehenlassen mit 6 Thln. Vitriolöl. Dasselbe verhält sich gegen Alkalien und concentrirter Salpetersäure wie Chloral. Durch Destillation bei 180° geht es in gewöhnliches Chloral über (KOLBE, A. 54, 183). — Wasserfreies Trimethylamin wirkt lebhaft polymerisirend auf Chloral ein. Es entstehen offenbar mehrere polymere, Chlorale. Durch Behandeln des Reaktionsproduktes mit Aetheralkohol liefert das Polymer gewöhnliches Chloralalkoholat (MEYER, DULK, A. 171, 76).

Chloralhydrat $C_2HCl_3O + H_2O = CCl_3.CH(OH)_2$. Chloral verbindet sich mit Wasser unter Wärmeentwicklung mit Wasser. Das Hydrat bildet monokline Krystalle (GROTH, B. 5, 147). Schmelzp.: 57° (MEYER, DULK, A. 171, 75); Siedep.: 97,5° (i. D.); spec. Gew. = 1,5745 bei 66° (H_2O von 4° = 1, JUNGLEISCH u. a., Z. 1870, 352); = 1,901 bei gewöhnlicher Temperatur (RÜDORFF, B. 12, 252); 1,818 (SCHRÖDER, B. 12, 562). Dichte = 2,76, entsprechend 4 Vol., d. h. es tritt eine völlige Spaltung in Chloral und Wasser ein. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, löslich in 45 Thln. CS_2 bei 10° und in 4—5 Thln. siedendem CS_2 (FLÜCKIGER). Durch Schütteln mit conc. Salpetersäure geht es sofort in wasserfreies Chloral über.

Bei raschem Verdunsten einer Lösung von wasserfreiem Chloral in Eisessig entsteht ein isomeres Chloralhydrat, das bei 80° schmilzt, sich gegen Alkalien gewöhnlichen sehr ähnlich verhält und offenbar in Letzteres überzugehen vermag. Beim langsamen Verdunsten der essigsäuren Lösung krystallisirt das gewöhnliche Chloralhydrat (MEYER, DULK, A. 171, 74).

Chloralhydrat verhält sich den Reagentien gegenüber wie wasserfreies Chloral. Erhitzen mit 5 Thln. concentrirtem Glycerin destilliren $CHCl_3$, Ameisensäure und Glycerin (BYASSON, J. 1872, 441). Mit Silberoxyd auf 34° erwärmt, entsteht Dichloroessigsäure (MAUMENÉ, Z. 1866, 96): $C_2HCl_3O + H_2O = HCl + C_2H_2Cl_2O_2$. Ebenfalls Cyankaliumlösung (WALLACH).

Chloralhydrat, in Dosen von 1,5—5 g innerlich eingenommen, bewirkt Schlaf und Anästhesie (LIEBREICH, B. 2, 269); es tritt hierbei im Harn Urochloralsäure $C_2H_2Cl_2O_2$ auf (MERING, MUSCULUS). Chloralhydrat besitzt antiseptische Eigenschaften: eine Wundlösung wird durch $\frac{1}{2}$ % Chloralhydrat lange vor Fäulniss geschützt (JACOBSON, J. 1872, 441). Ebenso verhalten sich Blut und Fleisch, indem Chloralhydrat mit den organischen Substanzen nicht faulende Verbindungen eingeht (PERSONNE, J. 1874, 507).

Chloralsulphydrat $2C_2HCl_3O.H_2S$. *Bildung.* Beim Einleiten von H_2S in eine ätherische Lösung von wasserfreiem Chloral (HAGEMANN, B. 5, 154), oder in eine wässrige Lösung von Chloralhydrat (WYSS, B. 7, 211). — Mercaptanartig riechende Krystalle. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether oder Alkohol, schwerer in Chloroform, daraus in Rhomboëdern krystallisirend. Schmilzt bei 127—128° unter Zersetzung.

Chloral (GILIALORO, B. 7, 80). PCl_5 erzeugt C_2HCl_3 . — Chloracetyl wirkt substituierend: man erhält das Acetylderivat $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_6(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{SO}_2$, welches aus Alkohol in Prismen krystallisiert und bei 78° schmilzt (WYSS). — Beim Erwärmen einer Lösung von 1 Thl. Chloralhydrat in 3–4 Thln. Wasser mit einer ungenügenden Menge Kaliumsulfhydrat wird Schwefel gefällt, und aus dem Filtrat krystallisiert nach einigen Stehen der Körper $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_6\text{O}_2\text{S} = \text{CCl}_3\text{CH}(\text{OH})\text{S}\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$. Derselbe krystallisiert aus Alkohol, in dem er leicht löslich ist, in Rhomboëdern; Schmelzp.: $96-97^\circ$. Löst sich in Wasser mit Zersetzung (MICHAEL, B. 9, 1267).

Chloral verbindet sich nicht nur mit Weingeist (PERSONNE), sondern auch mit homo-Alkoholen (JACOBSEN, A. 157, 243), Glykol und Glycerin (HENRY, B. 7, 762), aber nicht mit aromatischen Alkoholen (J.).

Chloral-methylalkoholat $\text{C}_2\text{HCl}_3\text{O}\cdot\text{C}_2\text{H}_5\text{O} = \text{CCl}_3\text{CH}(\text{OH})\text{OCH}_3$. — Schmelzp.: Siedep.: 106° (J.); $= 98^\circ$ (MARTIUS, MENDELSSOHN, B. 3, 445).

Chloral-äthylalkoholat $\text{C}_2\text{HCl}_3\text{O}\cdot\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$. Schmelzp.: 56° (J.), 46° (LIEBEN, B. 3, Siedep.: 115° ; spec. Gew. $= 1,143$ bei 40° im flüssigen Zustande (M., M.); bei 66° (H_2O von $4^\circ = 1$, JUNGFLIECH, Z. 1870, 352). Löst sich leicht aber nicht im Wasser (Unterschied von Chloralhydrat). Wird aus der wässrigen Lösung mit CaCl_2 abgeschieden. Concentrirte Schwefelsäure spaltet in Chloral und Alkohol. Dichte $= 3,49$ bei 198° (statt 6,68), es tritt demnach völliges Zerfallen ein (LIEBEN).

Chloral-mercaptopan $\text{C}_2\text{HCl}_3\text{O}\cdot\text{C}_2\text{H}_5\text{S}$. Krystalle (M., M.).

Chloral-isoamylalkoholat $\text{C}_2\text{HCl}_3\text{O}\cdot\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}$. Schmelzp.: 56° ; Siedep.: $145-147^\circ$ (J.); spec. Gew. $= 1,2340$ bei 25° (im flüssigen Zustande, M., M.).

Chloral-octylalkoholat $\text{C}_2\text{HCl}_3\text{O}\cdot\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{O}$. Mikroskopische Nadeln (J.).

Chloral-chloräthyl $\text{CCl}_3\text{CHCl}\cdot\text{OC}_2\text{H}_5$. Entsteht durch Behandeln von Chloralalkohol mit PCl_5 (HENRY) und ist identisch mit Tetrachloräther. (Siehe S. 139.)

Chloral-essigsäureäther $\text{CCl}_3\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_3\text{O})_2$ (MEYER, DULK, A. 171, 69). *Bildung.* Aus Chloral-äthylalkoholat und Chloracetyl. — Flüssig; Siedep.: 198° ; spec. Gew. $= 1,327$ bei 11° . Reagirt gegen alkoholisches Kali und Cyankalium wie Chloral (BRUCH, B. 11, 447).

Chloral-chloracetyl $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_6\text{O}_2 = \text{CCl}_3\text{CHCl}\cdot\text{OC}_2\text{H}_3\text{O}$ (MEYER, DULK). *Bildung.* Aus wasserfreiem Chloral oder Chloralhydrat und Chloracetyl. — Flüssig; Siedep.: 185° , 189° (HÜBNER, Z. 1870, 345); spec. Gew. $= 1,4761$ bei 17° . Geht durch Zink und Säure in ein Derivat des Monochloraldehyds $\text{CH}_2\text{Cl}\cdot\text{CHCl}\cdot\text{OC}_2\text{H}_3\text{O}$ über. (S. 200.)

Essigsäure-chloral $\text{CCl}_3\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_3\text{O})_2$ (MEYER, DULK). *Bildung.* Wasserfreies Chloral und Essigsäureanhydrid werden auf 150° erhitzt. — Flüssig, unlöslich in Wasser. Siedep.: $221-222^\circ$; spec. Gew. $= 1,422$ bei 11° . Kalilauge wirkt erst beim Kochen zerlegend ein.

Chloral-ammoniak $\text{CCl}_3\text{CHO}\cdot\text{NH}_3$. *Darstellung.* Ammoniakgas wird in eine Lösung von wasserfreiem Chloral in Chloroform geleitet (R. SCHIFF, B. 10, 167). — Kleine Nadeln; Schmelzp.: $62-64^\circ$. Fast unlöslich in kaltem Wasser, heißes Wasser zersetzt es in Chloral und Ameisensäures Ammoniak (PERSONNE, A. 157, 114). — Beim Kochen von Chloral mit Ammoniumacetat entsteht Chloralimid $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_3\text{N} = \text{CCl}_3\text{CH}:\text{NH}$ (PINNER, A. 1, B. 10, 1068). — Eine wässrige Chloralhydratlösung mit Schwefelammonium versetzt, lässt auf Zusatz von Säure ein hellbraunes Pulver fallen $\text{C}_2\text{H}_2\text{S}_4\text{N}_4\text{O}_6 = 11\text{C}_2\text{H}_2\text{O} + 16(\text{NH}_4)_2\text{S} + 2\text{H}_2\text{S} + 27\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_3 + 5\text{S} + 12\text{H}_2\text{O}$. Dasselbe ist sehr wenig in Wasser, leicht in Alkalien. Spec. Gew. $= 1,62$ (DAVY, J. 1875). — Chloral vereinigt sich mit wasserfreiem Aethylamin. Die Verbindung zerfällt bei Destillation in Chloroform und Aethylformamid (S. 219) $\text{CCl}_3\text{CHO} + \text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2 = \text{C}_2\text{H}_5\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CHO} + \text{HCl}$. — Chloral verbindet sich mit Säureamiden (JACOBSEN, A. 157, 245). Die Verbindungen werden von verdünnten Säuren nicht angegriffen, aber von Alkalien leicht zerlegt.

Chloral-acetamid $\text{CCl}_3\text{CH}(\text{OH})\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})\text{H}$. *Bildung.* Aus Acetamid und wasserfreiem Chloral; aus Chloral-ammoniak und Chloracetyl oder Essigsäureanhydrid (R. SCHIFF, B. 10, 167). — Krystallisiert aus Wasser in rhombischen Tafeln. Schmelzp.: 156° . Löst sich leicht in heißem Wasser, schwer in kaltem, ziemlich leicht in Alkohol, nicht in Chloroform. Zerfällt beim Destilliren in seine Componenten (WALLACH, B. 5, 255). Beim Erhitzen mit Chloracetyl auf 120° entsteht Chloral-diacetamid $\text{CCl}_3\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_3\text{O})_2$. (S. 219). — Eine andere Verbindung von Chloral und Acetamid: Chloral-äthylidendiacetamid $-\text{CCl}_3\text{CH}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})\text{H}]_2$ entsteht beim Erhitzen von Chloral mit Acetonitril $\text{CCl}_3\text{CHO} + 2\text{CH}_3\text{CN} + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}_3\text{N}_2\text{O}_2$ (HÜBNER, Z. 1871).

712 und B. 6, 109; HEPP, B. 10, 1651). Dieselbe bildet in Wasser und Alkohol unlösliche Krystalle. Krystallisirt aus Eisessig in Nadeln. Sublimirt beim Erhitzen vorher zu schmelzen.

Schwefelsäure-Chloral. Chloral verbindet sich in der Kälte mit rauchender Schwefelsäure (GRABOWSKI, B. 6, 225). Mischt man 1 Thl. Chloral mit 4—6 Thln. rauchender Schwefelsäure, so bildet sich (B. 6, 1070) der Körper $C_6H_5Cl_3S_2O_{15} = C_6H_5Cl_3 + 4H_2O = 4C_2HCl_3O + H_2S_2O_7 + 4H_2O$. Wäscht man das Produkt mit kaltem Wasser, krystallisirt den Rückstand aus Aether um, so erhält man die beständige Verbindung $C_{10}H_9Cl_{15}S_3O_{16} = 5C_2HCl_3O + H_2S_2O_7 + H_2SO_4$. Dieselbe krystallisirt unverändert in warmem Alkohol, schmilzt bei 70° unter Zersetzung und entsteht auch aus Chloral und Schwefelsäureanhydrid. Sie löst sich nicht in Wasser, zieht aber an der Luft Wasser und geht in eine weiche Masse über, welche, möglichst kalt mit Chloracetyl behandelte, den Körper $C_6H_5Cl_3S_3O_{17} (= 4C_2HCl_3O + H_2S_2O_7 + H_2SO_4 + 2H_2O)$ in bei 92° schmelzenden Nadeln hinterlässt.

Eine Mischung von Chloral mit dem gleichen Volumen stark rauchender Schwefelsäure erstarrt sogleich zu grossen Krystallen der Verbindung $C_6H_5Cl_3S_2O_{11} = 4C_2HCl_3O + H_2S_2O_7$. Dieselbe wird von kaltem Wasser nicht verändert; durch Alkohol wird sie in Schwefelsäure und Chloralalkoholat gespalten. — Wird das Gemenge von Chloral und rauchender Schwefelsäure erwärmt, so entsteht Chloralid (siehe Trichlormilchsäure).

Chloral verbindet sich leicht mit Alkalidisulfiten (STÄDELER, A. 106, 253). In Blättchen krystallisirende Verbindung $C_2HCl_3O.KHSO_3$ entsteht sogar bei Anwesenheit von neutralem Kaliumsulfid (RATHKE, A. 161, 154). Erwärmt man aber Chloral mit Kaliumsulfidlösung auf 80° , so krystallisirt zunächst das Salz $CH(SO_3K)_2.C_2HCl_3O + KHSO_3 + H_2O$, und aus der Mutterlauge erhält man $C_6H_5Cl_3S_7O_{31}K_7 = [CCl(SO_3K)_2]_2 + KHSO_3 + 2[CHCl(SO_3K).COH + KHSO_3] + 7H_2O$ (RATHKE).

Blausäure-Chloral (Nitril der Trichlormilchsäure) $C_3H_2Cl_3NO = CCl_2.CHCl.CN$. *Bildung.* Aus Chloral und wasserfreier Blausäure bei 120° (HAGEMANN, A. 151). — *Darstellung.* Man digerirt Chloral mit starker Blausäure am Kühler (PILBISCHOFF, A. 179, 77). — Krystallisirt aus CS_2 (oder Wasser) in dünnen, rhombischen Tafeln. Schmelzp.: 61° ; siedet nicht unzersetzt bei $215\text{--}220^\circ$ (PINNER, FUCHS, B. 10, 1059). Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether. Alkalien zersetzen den Körper in $CHCl_3$, CNH und Ameisensäure. Concentrirte Salzsäure erzeugt Trichlormilchsäure. Silbernitrat giebt erst beim Erwärmen einen Niederschlag von $AgCy$. Mit Ammoniumacetat entsteht Dichloracetamid.

$3C_2HCl_3O.CNH$ (CECH, B. 9, 1020). *Bildung.* Man vermischt eine gesättigte wässrige Chloralhydratlösung mit wenig einer concentrirten Cyankaliumlösung. Erwärmt man auch, wenn man festes Chloralhydrat zu unter Benzol befindlichem Cyankalium mischt (WALLACH, A. 173, 297). — Krystallisirt aus Benzol oder Aether in Prismen. Schmelzp.: 123° . Unlöslich in Wasser; wird beim Kochen damit nicht verändert. Mit Alkohol wird es bei 180° Dichloressigsäureester. Ebenso wirkt, und noch leichter, ein Gemenge von KHO und absolutem Alkohol. Sublimirt zum Theil unzersetzt, zerfällt bei der Destillation in Chloral und Chloralid. Concentrirte Säuren spalten Chloral ab.

Chloral-Cyanacetyl $C_2HCl_3O.C_2H_3O.CN$ (PINNER, FUCHS, B. 10, 1059). *Bildung.* Beim Kochen von Blausäurechloral mit $\frac{2}{3}$ Thl. Essigsäureanhydrid. — Grosse rhombische Krystalle. Schmelzp.: 31° ; siedet unzersetzt bei 208° . Fast unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol. Concentrirte Kalilauge spaltet in der Kälte sehr langsam in Ameisensäure, H_2Cy und Chloral. Durch conc. H_2SO_4 wird es in der Kälte in die Acetyltrichlormilchsäure übergeführt. NH_3 erzeugt Dichloracetamid. Bei der Einwirkung von Ammoniumacetat auf eine alkoholische Lösung des Cyanids entsteht Dichloressigester neben wenig Dichloracetamid.

Cyansäure-Chloral $2C_2HCl_3O.CNOH$ (BISCHOFF, B. 5, 86). *Bildung.* Beim Einleiten von Cyansäuredampf in Chloral. Die Masse wird mit mässig starker Salzsäure ausgekocht und der Rückstand aus Aether krystallisirt. — Mikroskopische Prismen, schmilzt bis 170° unter theilweiser Zersetzung; spaltet sich vollkommen bei 200° . Unlöslich in Wasser und Salzsäure, mässig löslich in kaltem Alkohol, noch leichter in Aether. Fällt beim Kochen mit Kali in NH_3 , CO_2 , $CHCl_3$ und Ameisensäure.

Mischt man nicht zu concentrirte Lösungen von Chloralhydrat und Kaliumcyanid, so scheiden sich, unter Kohlensäureentwicklung, Krystallflitter $C_4H_2Cl_2N_2O$ ab. Diese sind in Wasser, Alkohol, Aether sehr schwer löslich. Sie lösen sich in Alkalien und werden daraus durch Säuren gefällt; zersetzen sich bei 200° , ohne zu schmelzen (WALLACH, B. 8, 1327). Beim Erhitzen des Körpers $C_4H_2Cl_2N_2O_2$ mit verdünnter Salzsäure werden unter Aufschäumen Krystallblättchen $C_4H_2Cl_2NO_2$ gefällt, während

in Lösung bleibt. Die Blättchen sublimiren zum Theil unzersetzt in rhombischen; sie lösen sich in Wasser und Alkohol. Schmelzp.: 154° (CECH, B. 9, 1255).

Cyansäure-Cyansäurechloral $C_4H_3Cl_3N_2O_2 = C_2HCl_2O.CNHCNHO$ (CECH, B. 8, 9, 1253). *Bildung.* Aus Blausäurechloral und Kaliumcyanatlösung. — *Darstellung.* Man gießt Kaliumcyanatlösung in eine verdünnte Mischung von Chloralhydrat und Limalösung. — Krystallnadeln, in kaltem Wasser schwer löslich; heißes Wasser bewirkt Zersetzung und Abscheidung von HCN und Ameisensäure. Schmelzp.: 80° ; sublimirt teilweise unzersetzt bei 100° . Verdünnte Säuren wirken langsam ein. Mit wässriger Limalösung in Berührung, geht der Körper in die Verbindung $C_4H_3Cl_3N_2O_2$ (oben) über. Aethylamin wirkt lebhaft ein und bildet $C_4H_3Cl_3NO = CCl_2(NH_2).CHO$. Dieser Körper entsteht auch aus Chloraläthylamin und KCN. Er krystallisiert aus Alkohol oder Aether in gelben Körnern, schmilzt bei 45° und ist sublimirbar. O, Säuren oder Alkalien gekocht, wird er zerlegt (CECH, B. 10, 880).

Propionsäuren.

Monochlorpropionsäure $C_3H_5ClO_2 = CH_3.CHCl.CO_2H$. *Bildung.* Das Chlorid der Säure entsteht aus PCl_5 und Calciumlaktat (WÜRTZ, A. 107, 192). Bequemer genannt das Chlorid durch Uebergießen von PCl_5 mit möglichst entwässelter Milch-BZHL, B. 9, 35). — Die freie Chlorpropionsäure, aus dem Chlorid mit Wasser bereitete, ist eine in allen Verhältnissen mit Wasser mischbare Flüssigkeit. Siedep.: 186° ; $d_{20} = 1,28$ bei 0° (BUCHANAN, A. 148, 169). Das Silbersalz ist weit leichter löslich, als Silberpropionat. Zink und Salzsäure führen die Säure in Propion über (ULRICH, A. 109, 268).

Äthylester $CH_3.C_2H_4ClO_2$. Siedep.: $132, 5^{\circ}$; spec. Gew. = 1,0750 bei 4° (KAHL, B. 12, 344).

Äthylester $C_2H_5.C_2H_4ClO_2$. Siedep.: 146° (OTTO, BECKURTS); spec. Gew. = 1,097 (WÜRTZ); Siedep.: $146-147^{\circ}$ bei 750 mm; spec. Gew. = 1,0869 bei 20° (gegen von 4°) (BRÜHL, A. 203, 24). — Liefert bei der Einwirkung von alkoholhaltigem Natriumalkoholat Aethylmilchsäureester $C_3H_4(OC_2H_5)O_2.C_2H_5$; beim Behandeln mit alkoholhaltigem Natriumalkoholat entsteht daneben etwas Homoitakonsäureester $C_6H_8O_4(C_2H_5)_2$. **Amid** $C_3H_4ClO.NH_2$. *Bildung.* Durch Schütteln des Äthylesters mit concentrirtem Ammoniak (OTTO, BECKURTS, B. 9, 1592). — Schüppchen, im Wasser und ist leicht löslich. Schmelzp.: 80° .

Amid $CH_3.CHCl.CN$ (OTTO, BECKURTS). *Bildung.* Aus dem Amid und P_2O_5 . — Irgend zu Thränen reizende Flüssigkeit, siedet unter geringer Zersetzung bei 121° .

β-Chlorpropionsäure $CH_2Cl.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Das Chlorid der Säure entsteht durch Vereinigen von C_2H_4 mit $COCl_2$ (LIPPMANN, A. 129, 81). — β-Chlorpropionsäure entsteht durch Vereinigung von Akrylsäure $C_3H_4O_2$ mit Salzsäure (LINNEMANN, 95). — Durch Kochen von β-Jodpropionsäure mit Chlorwasser (RICHTER, Z. 1868, 11) oder der Oxydation von salzsaurem Akrolein (KRESTOWNIKOW, Z. 11, 248). — Schmilzt bei $3-41^{\circ}$ (K.); bei 58° (R.). — Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Zerfällt bei Destillation zum Theil in HCl und Akrylsäure (K.).

β-Chlorpropionaldehyd $CH_2Cl.CH_2.CHO$ (salzsaures Akrolein) (GEUTHER, CARTMELL, A. 112, 3). *Darstellung.* Trocknes Salzsäuregas wird in wasserfreies Akrolein geleitet. — Nadeln. Siedep.: $34,5-35,5^{\circ}$ (KRESTOWNIKOW). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. Bei der Destillation in HCl und Akrolein. Wird durch verdünnte Alkalien nicht zerlegt; beim Erhitzen mit festem Aetzkali entsteht Metakrolein. Wird von Salzsäure (spec. Gew. = 1,4) zu β-Chlorpropionsäure oxydirt (KRESTOWNIKOW). Beim Erhitzen mit PCl_5 entsteht das Chlorid $C_3H_3Cl_3 = CH_2Cl.CH_2.CHCl_2$ (GEUTHER, Z. 1865, 11). Bei 4-5stündigem Kochen mit Natriumalkoholat (1 Thl. Na auf 9 Thle. abgetrockneter Alkohol) wird NaCl abgeschieden. Destillirt man den Alkohol ab, versetzt den Rückstand mit Wasser, so wird ein Oel gefällt, das aus 3 Körpern besteht, während in der ursprünglichen Lösung zwei Säuren gelöst bleiben. Bei der Destillation des Oeles geht erst Metakrolein und dann Akroleinalkoholat $C_3H_6O_2$ über. Es bleibt Metakroleinalkoholat $C_{11}H_{18}O_4 (= 3C_3H_5ClO + 3C_2H_5ONa - 3NaCl + 2H_2O)$. Letzteres ist ein dickflüssiges Oel, unlöslich in Wasser und Alkalien, leicht löslich in Alkohol und Aether. Beim Destilliren zerfällt es in Metakrolein und Akroleinalkoholat. $C_{11}H_{18}O_4 = C_3H_6O_2 + C_5H_{10}O_2$. — Akroleinalkoholat $C_5H_{10}O_2 = CH_2CH(OH)OC_2H_5$ (oder $= CH_3.CH(OC_2H_5).CHO$ — ?) siedet nicht ohne Zersetzung bei 130° . Spec. Gew. = 0,936 bei 4° . In Wasser, Alkohol und Aether löslich.

Aus der wässrigen Lösung des Einwirkungsproduktes von Natriumalkoholat β -Chlorpropionsäurealdehyd fällt Salzsäure Hexakrolsäure $C_{18}H_{34}O_6$ (siehe Akrol). Das Filtrat mit Soda neutralisirt und zur Trockne verdampft, giebt an Alkohol amorphes, braunes Salz ab $C_8H_{13}NaO_4$, aus welchem verdünnte Schwefelsäure eine δ mit Wasserdämpfen nicht flüchtige Säure abscheidet (TAUBERT, J. 1876, 479).

2. α -Dichlorpropionsäure $CH_3.CCl_2.CO_2H$. Das Nitril der Säure entsteht durch Chloriren von Propionitril (OTTO, A. 132, 181). Das Chlorid entsteht aus Brenztrauben und PCl_5 (KLIMENKO, B. 3, 465, vergl. BECKURTS, OTTO, B. 11, 386). — Darstellung. 1 Thl. α -Dichlorpropionitril wird mit 2–3 Thln. einer Mischung aus gleichen Volumen Schwefelsäure und Wasser, am Kühler, auf 120° erwärmt (BECKURTS, OTTO, B. 9, 1877).

In Wasser leicht lösliche Flüssigkeit, unlöslich in concentrirter Salzsäure. Sie erstarrt bei 185 – 190° . Erstarret in der Kälte. Zink und Salzsäure führen die Säure in Propionitril über. Die Salze zersetzen sich beim Kochen mit Wasser. Das Silbersalz zerfällt leicht in $AgCl$ und α -Chlorakrylsäure $C_3H_3ClO_2$. Beim Kochen der Säure mit mehr Silberoxyd (oder Ag_2CO_3) wird Brenztraubensäure $C_3H_4O_3$ gebildet und bei überschüssigem Silberoxyd entstehen Essigsäure und CO_2 (BECKURTS, OTTO, B. 10, 264, 2038; vergl. KLIMENKO, B. 7, 1405). Auch beim Kochen der Säure mit Baryt oder Erhitzen der Salze mit Wasser auf 120 – 150° wird Brenztraubensäure gebildet.

Salze: BECKURTS, OTTO, B. 9, 1878. — $NH_4.C_3H_3Cl_2O_2$. Dünne Blättchen. — 1 Mol. $6H_2O$. Glänzende Nadeln. Zersetzt sich bei 60 – 70° . — $Ca\bar{A}_2 + 3H_2O$. Ziemlich beständige Nadeln. — $Ba\bar{A}_2 + H_2O$. Rhombische Tafeln. Zersetzt sich rasch beim Kochen mit absolutem Alkohol. — $Zn\bar{A}_2 + H_2O$. Nadeln. Zersetzt sich bei 80° .

Methylester $CH_3.C_3H_3Cl_2O_2$. Siedep.: 144 – 146° (BECKURTS, OTTO).

Aethylester $C_2H_5.C_3H_3Cl_2O_2$. Darstellung. Aus dem Chlorid und Alkohol (KLIMENKO, B. 3, 465); durch Sättigen eines Gemenges der Säure und Alkohol mit HCl (BECKURTS, OTTO, B. 11, 386); aus dem Nitril mit Alkohol und HCl . — Siedep.: 156 – 157° (B., O.); 160° (K.); spec. Gew. = $1,2493$ bei 0° . — Beim Erhitzen mit Wasser auf 130° entstehen Brenztraubensäure und Brenztraubensäureester (KLIMENKO, B. 5, 477).

Isobutylester $C_4H_9.C_3H_3Cl_2O_2$. Siedep.: 183 – 185° (B., O.).

Chlorid $C_3H_3Cl_2O.Cl$. Bildung. Aus 3 Mol. Dichlorpropionsäure und 2 Mol. PCl_5 (BECKURTS, OTTO, B. 11, 388). — Siedep.: 105 – 115° .

Amid $C_3H_3Cl_2O.NH_2$. Bildung. Aus dem Ester und verdünntem Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur (KLIMENKO). — Aus dem Chlorid und NH_3 (BECKURTS, OTTO, B. 11, 388). Krystallisirt aus schwachem Weingeist in rechtwinkligen Blättern. In Alkohol sehr leicht löslich, schwerer in Wasser. Schmelzp.: 116° . — $2(C_3H_3Cl_2O.NH_2).HgO$, kleine Nadeln (OTTO, A. 132, 184).

Nitril $CH_3.CCl_2.CN$. Bildung. Beim Chloriren von Propionitril entsteht das Dichlorpropionitril in zwei isomeren Formen (OTTO, A. 116, 195; 132, 181). Bei Gegenwart von Jod oder Molybdänchlorid geht die Chlorirung weiter. Bei der Fractionation geht flüssiges Dichlorpropionitril über, im Rückstande bleibt das feste.

Das flüssige Dichlorpropionitril siedet bei 105° (BECKURTS, OTTO, B. 9, 1877, spec. Gew. = $1,431$ bei 15°). Unlöslich in Wasser. Mit Alkohol und Schwefelsäure bildet es Dichlorpropionsäureester; mit wässriger Schwefelsäure freie Dichlorpropionsäure. Beim Kochen mit Na oder K geht es zum Theil in das feste Nitril über (BECKURTS, OTTO, B. 10, 2040).

Das feste Dichlorpropionitril $(C_3H_3Cl_2N)_x$ entsteht in um so größerer Menge je niedriger die Temperatur beim Chloriren war. Es krystallisirt aus Alkohol in rhombischen Tafeln oder Säulen. Schmelzp.: $74,5^\circ$. Unlöslich in Wasser, löslich in 7,17 absolutem Alkohol bei 26° . Zersetzt sich beim Erhitzen, kann aber mit Wasserdampf verflüchtigt werden. Beim Kochen mit wässriger Schwefelsäure geht es in α -Dichlorpropionsäure über; mit Alkohol und Schwefelsäure entsteht Dichlorpropionsäureester (BECKURTS, OTTO, B. 10, 263).

$\alpha\beta$ -Dichlorpropionsäure $CH_2Cl.CHCl.CO_2H$. Bildung. Aus Glycerinsäure und PCl_5 (WERIGO, OKULITSCH, A. 167, 49; vergl. WICHELHAUS, A. 135, 253; 143. 1) oder Oxydation des Dichlorhydrins $CH_2Cl.CHCl.CH_2(OH)$ (HENRY, B. 7, 414; WILKINSON, B. 10, 1500). Aus β -Chlorakrylsäure $CHCl:CH.CO_2H$ und HCl bei anhaltendem Erhitzen von Glycerinsäure mit gesättigter Salzsäure im Rohr (WILKINSON, B. 12, 178). — Darstellung. 1 Mol. Glycerinsäure wird mit 3 Mol. PCl_5 versetzt, das gebildete $POCl_3$ abdestillirt, der Rückstand 1 Stunde lang auf 125° erhitzt, dann mit absolutem Alkohol zerlegt. Es resultirt β -Dichlorpropionsäureester (WERIGO, WILKINSON, A. 170, 167). — β -Dichlorpropionsäure bildet kleine Nadeln, Schmelzp.: 50° . Siedet

schmilzt bei 210° (H.). Wird durch Basen leicht in HCl und β -Chlorakrylsäure gespalten. — $\text{Pb}(\text{C}_3\text{H}_3\text{Cl}_2\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{Pb}(\text{OH})_2$ (WERIGO, OKULITSCH).

Aethylester $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{C}_3\text{H}_3\text{Cl}_2\text{O}_2$. Siedet bei $183-184^{\circ}$ (WERIGO, MELIKOW). Spec. $d_4^{20} = 1,2461$ bei 20° (gegen Wasser von 4°) (BRÜHL, A. 203, 25). Zerfällt beim Kochen Baryt in Alkohol, BaCl_2 und β -monochlorakrylsäures Baryum. Cyankalium wirkt auf alkoholische Lösung des Esters leicht ein. Kocht man das Produkt mit Aetzkali, so tritt Fumarsäure $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$ und inaktive Äpfelsäure $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ (WERIGO, TANABE, A. 174, 367).

Aldehyd $\text{CH}_2\text{Cl}\cdot\text{CHCl}\cdot\text{CHO}$. *Bildung.* Aus Akrolein und Chlor (ARONSTEIN, A. 3, 190). — Dickes, nicht flüchtiges Öl; geht mit Wasser in Berührung in einen festen Körper über. Verbindet sich direkt mit absolutem Alkohol zu $\text{C}_3\text{H}_4\text{Cl}_2\text{O}\cdot\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ (mp.: $150-155^{\circ}$).

Trichlorpropionsäure (?) (Chlorsuccsäure) $\text{CH}_2\text{Cl}\cdot\text{CCl}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$ (?). *Bildung.* Beim Erhitzen von Perchlorbernsteinsäureester mit concentrirter Kalilauge (MALAGUTI, A. ch. 5, 67, 72 u. 82). — Krystalle. Schmelzp.: 60° . — $\text{Ag}\cdot\text{C}_3\text{H}_2\text{Cl}_3\text{O}_2$. Nadeln.

Chlorbuttersäuren.

Derivate der normalen Buttersäure. 1. **α -Monochlorbuttersäure** $\text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CHCl}\cdot\text{CO}_2\text{H}$ (MARKOWNIKOW, A. 153, 241. *Darstellung.* Aus dem Chlorid mit Wasser. — Flüssigkeit, schwer in kaltem, leicht in heißem Wasser löslich.

Aethylester $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{C}_4\text{H}_7\text{ClO}_2$. Siedep.: $156-160^{\circ}$; spec. Gew. = $1,063$ bei $17,5^{\circ}$.

Chlorid $\text{C}_4\text{H}_7\text{ClO}\cdot\text{Cl}$. Entsteht beim Durchleiten von Chlor in mit Jod versetztes Äthylchlorid. — Siedep.: $129-132^{\circ}$. Spec. Gew. = $1,257$ bei 17° .

β -Chlorbuttersäure $\text{CH}_3\cdot\text{CHCl}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$. *Bildung.* Bei der Oxydation des entsprechenden Aldehyds mit Salpetersäure (spec. Gew. = $1,4$) (KARETSNIKOW, Z. 11, 252); — 2-stündigem Erwärmen von Cyanallyl $\text{C}_3\text{H}_3\cdot\text{CN}$ mit rauchender Salzsäure auf 50° (PINNER, B. 12, 2056). — Die Säure zerfällt beim Kochen mit Baryt in HCl und Essigsäure.

Aethylester $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{C}_4\text{H}_7\text{ClO}_2$. Flüssig. Siedep.: $168-171^{\circ}$.

Wahrscheinlich entsteht beim Einleiten von Chlor in siedende, mit Jod versetzte, Essigsäure direkt β -Chlorbuttersäure. Man erhält dabei eine aus Wasser in Nadeln schmelzende Säure, die bei $98-99^{\circ}$ schmilzt und bei $200-210^{\circ}$ siedet (MARKOWNIKOW, Z. 11, 621). Der Aethylester der (durch Chloriren von Buttersäure dargestellten) β -Chlorbuttersäure siedet bei $168-169^{\circ}$ (bei 741 mm); spec. Gew. = $1,072$ bei 0° (BALBIANO, B. 17, 49). Beim Behandeln mit Kali zerfällt er in Crotonsäure und β -Oxybuttersäure (BALBIANO, B. 11, 348).

Der Chlorbuttersäure-Aethylester, dargestellt durch Sättigen einer alkoholischen Crotonsäurelösung mit HCl, siedet bei $168-169^{\circ}$ bei $745,4$ mm; spec. Gew. = $1,072$ bei 20° (gegen Wasser von 4°) (BRÜHL, A. 203, 28).

Aldehyd der β -Chlorbuttersäure $\text{CH}_3\cdot\text{CHCl}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COH}$. Entsteht beim Sättigen von Crotonsäure mit Aldehyd $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}$ mit Salzsäuregas (KEKULÉ, A. 162, 100). — Krystallisirt aus absolutem Alkohol in dicken Nadeln. Schmelzp.: $96-97^{\circ}$. In Wasser unlöslich, in absolutem Alkohol wenig löslich. Bildet beim Kochen mit Schwefelsäure Crotonaldehyd. Wird von Salpetersäure (spec. Gew. = $1,4$) in β -Chlorbuttersäure übergeführt. Giebt Chromsäure: Essigsäure und mit Ag_2O : Oxybuttersäure (KEKULÉ).

Dichlorbuttersäure $\text{C}_4\text{H}_6\text{Cl}_2\text{O}_2$ (PELOUZE, GÉLIS, A. ch. [3] 10, 434). *Bildung.* Wird im Sonnenlichte, durch Buttersäure geleitet, zuletzt bei 100° . Hierbei entsteht ein Perchloräthan C_2Cl_6 (NAUMANN, A. 119, 120). — Nicht ganz unzersetzt siedende Flüssigkeit. In Wasser fast unlöslich.

Aethylester $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{C}_4\text{H}_5\text{Cl}_2\text{O}_2$. Flüssig.

Trichlorbuttersäure $\text{C}_4\text{H}_4\text{Cl}_3\text{O}_2 = \text{CH}_2\cdot\text{CCl}_2\cdot\text{CHCl}\cdot\text{CO}_2\text{H}$. *Bildung.* 1. Aus Aldehyd. 2. Aus Butyrylchloral mit rauchender Salpetersäure (KRÄMER, PINNER, B. 3, 389). — Nadeln; Schmelzp.: 60° (KAHLBAUM, B. 12, 2337); Siedep.: $236-238^{\circ}$ (JUDSON, B. 11, 49). Löslich in 25 Thln. Wasser. Die Salze sind wenig beständig. Das Silbersalz zerfällt beim Kochen nach der Gleichung: $\text{C}_4\text{H}_3\text{Cl}_3\text{AgO}_2 = \text{AgCl} + \text{CO}_2 + \text{C}_3\text{H}_3\text{Cl}_3$ (mp.: 78°). Durch Zinkstaub und Wasser geht die Säure in β -Chlorcrotonsäure $\text{CH}_3\cdot\text{CHCl}\cdot\text{CH}=\text{CH}\cdot\text{CO}_2\text{H}$ über.

Salze: JUDSON; GARZAROLI, A. 182, 185. — $\text{NH}_4\cdot\text{C}_4\text{H}_3\text{Cl}_3\text{O}_2$ (bei 100°). Schuppenförmig. In Wasser, Alkohol und Aether sehr leicht löslich. — $\text{Ph}\cdot\text{A}$. Leicht löslich in Aether, schwer in kaltem Wasser (G.). — $\text{Ag}\cdot\text{A}$. Krystallinischer Niederschlag.

Aethylester $C_2H_5.C_4H_4Cl_3O_2$. Siedep.: 212° (JUDSON).

Chlorid $C_4H_4Cl_3O.Cl$. *Bildung*. Aus der Säure und PCl_3 (J.). Siedep.: $162-110^\circ$.

Amid $C_4H_4Cl_3O.NH_2$. Krystallisirt aus Alkohol in Schuppen. Schmelzp.: 96° . kaltem Wasser schwer löslich (JUDSON).

Aldehyd (Butyrchloral) $C_4H_5Cl_3O$. *Bildung*. Bei der Einwirkung von Cl_2 auf Aldehyd (KRÄMER, PINNER, *B.* 3, 383). — *Darstellung* (PINNER, *A.* 179, 26). 1 leitet Chlor durch gekühlten Paraldehyd (bei Anwendung von gewöhnlichem Aldehyd ist Kältemischung erforderlich). Wirkt das Chlor auch bei 100° nicht ein, so verdünnt man mit Wasser, neutralisirt mit $CaCO_3$ und destillirt aus dem Oelbade bei 110° , im Dampfstrom, Aldehydhydrat über. Dasselbe wird aus Wasser umkrystallisirt. — Das freie Butyrchloral gewinnt man durch Destillation des Hydrates im Salzsäureströme. — Flüssig. Siedep.: $164-165^\circ$ bei 750 mm; spec. Gew. = 1,3956 bei 20° (gegen Wasser von 4°) (BRÜHL, *A.* 203, 204). Zieht mit großer Begierde Wasser an. PCl_3 erzeugt daraus ein bei 200° siedendes Chlorid $C_4H_4Cl_4$ (JUDSON).

Hydrat $C_4H_5Cl_3O + H_2O$. Krystallisirt aus Wasser in Blättchen. In kaltem Wasser schwer, in heißem ziemlich leicht löslich, sehr leicht in Alkohol. Schmelzp.: 78° ; spec. Gew. = 1,694 (SCHRÖDER, *B.* 12, 562). Kalilauge wirkt schon in der Kälte zerlegend ein unter Abscheidung desselben Dichlorpropylens $C_3H_4Cl_2$, welches auch aus Trichlorbuttersäure entsteht. $C_4H_5Cl_3O + H_2O = C_3H_4Cl_2 + HCl + CH_2O$ (Ameisensäure). Mit Alkohol und Cyankalium erhält man β -Chlorcrotonsäureester.

Butyrchloral-Alkoholat bildet sich sehr leicht, sogar aus dem Hydrat. Es ist ein Oel, das beim Destilliren in seine Bestandtheile zerfällt (P.).

Butyrylchloral-Ammoniak. *Darstellung*. Man leitet Ammoniak durch eine mit Eis und Kochsalz gekühlte Lösung von 1 Thl. Butyrchloral in $1\frac{1}{2}$ Thl. $CHCl_3$ (SCHIFF, TASSINARI, *B.* 10, 1783). — Feste Masse. Schmelzp.: 62° . Unlöslich in kaltem Wasser, durch warmes zersetzt. Löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$.

Trichlorbutylidenimid $C_4H_5Cl_3.NH$. *Bildung*. Beim Digeriren von Butyrchloralhydrat mit überschüssigem, trockenem Ammoniumacetat (PINNER, KLEIN, *B.* 11, 149). Krystalle. Schmelzp.: $164-165^\circ$ (B., K.); $169-170^\circ$ (R. SCHIFF, *B.* 11, 2167). Zerfällt im Sonnenlichte. Leicht löslich in Alkohol, Aether, heißem Wasser und in Benzol; schwer löslich in kaltem Wasser oder Benzol.

Butyrchloral-Acetamid $C_4H_5Cl_3O.N(C_2H_5O)H_2$. *Bildung*. Durch Erhitzen von Butyrchloral mit Acetamid (PINNER), oder aus der Ammoniakverbindung und Essigsäureanhydrid (SCHIFF, TASSINARI, *B.* 10, 1785). — Kleine Tafeln, löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser. Schmelzp.: 158° (S., T.); 170° (P.).

Butyrchloral-Chloracetyl $C_4H_5Cl_3O.C_2H_4OCl$. Flüssig, siedet unzersetzt bei $250-252^\circ$ (PINNER).

Blausäure-Butyrchloral $C_4H_5Cl_3O.CNH$ (PINNER, *A.* 179, 97). *Bildung*. Digeriren von Butyrchloralhydrat mit Alkohol und starker Blausäure. — Krystallisiert aus schwacher Salzsäure in Blättchen. Schmelzp.: $101-102^\circ$. Siedet unter starker Zersetzung bei 230° (PINNER, KLEIN, *B.* 11, 1488). In kaltem Wasser ziemlich unlöslich, leicht in Alkohol und Aether. Kalilauge bewirkt völlige Zerlegung. Beim Digeriren mit rauchender Salzsäure entsteht die Säure $C_5H_5Cl_3O_3$. — Zerfällt mit aliphatischem Ammoniak in NH_4Cl , NH_4CN und β -Chlorcrotonsäureamid (PINNER, KLEIN, *B.* 11, 1488). — Beim Erwärmen mit (5 Thln.) conc. H_2SO_4 entsteht das Amid Trichlorvalerolaktinsäure $C_5H_5Cl_3O_3.NH_2$. — Beim Einleiten von Salzsäuregas in alkoholische Lösung von blausaurem Butyrchloral scheidet sich nach einiger Zeit eine Menge von Trichlorvalerolaktinsäureamid und Trichlorvalerolaktinimidoester ab.

Butyrchloral-Cyanacetyl $C_4H_5Cl_3O.CNC_2H_5O = C_4H_5Cl_3\left\langle \begin{smallmatrix} CN \\ C_2H_5O \end{smallmatrix} \right.$. — *Bildung*. Beim Digeriren von Blausäurebutyrchloral mit Chloracetyl (PINNER, KLEIN, *B.* 11, 1488). Gelbliches Oel. Siedet unter einiger Zersetzung bei $250-252^\circ$.

4. **Tetrachlorbuttersäure** $C_4H_4Cl_4O_2$. *Bildung*. Beim Chloriren der Buttersäure im Sonnenlicht (PELOUZE, GÉLIS). — Schief rhombische Säulen. Schmelzp.: 100° . Destillirt unzersetzt.

Derivate der Isobuttersäure. 1. **α -Chlorisobuttersäure** $(CH_3)_2.CCl.OH$. *Bildung*. Bei der Oxydation von salzsaurem Isobutylenglykol $(CH_3)_2.CCl.CH_2.OH$ mit Salpetersäure (HENRY, *Bl.* 26, 24); beim Einleiten von Chlor in auf $90-95^\circ$ erhitzte Isobuttersäure (BALBIANO, *B.* 11, 1693). — Zerfällt beim Behandeln mit Alkali in HCl , Oxyisobuttersäure, wenig Metakrylsäure (?) und eine amorphe, zweibasische Säure $C_8H_{14}O_5$ (BALBIANO).

Aethylester $C_2H_5.C_4H_6ClO_2$. Siedep.: 148,5—149° (cor.) bei 749 mm; spec. Gew. 1,062 bei 0°.

Trichlorisobuttersäure (aus Citrakonsäure) $\begin{matrix} CH_3 \\ CH_2Cl \end{matrix} > CCl.CO_2H$ (GOTTLIEB, J. 2] 12, 1). *Bildung.* Beim anhaltenden Chloriren einer wässrigen Lösung (spec. = 1,16) von citrakonsaurem Natrium wird ölige Trichlorbuttersäure gefällt. Die ölige Lösung erhitzt man in einer Retorte auf 100° und gewinnt dadurch noch etwas aus dem Retorteninhalte. Die Säure wird mit Wasser übergossen, kalt mit Soda sättigt und durch Schütteln mit Aether ein indifferentes Oel entfernt. Man nun mit Salzsäure an und zieht die Säure mit Aether aus. Sie wird durch Fraction im Luftstrome bei 100° gereinigt. — Prismen. Schmelzp.: 50°; zersetzt sich bei Destillation. Mit Wasser in Berührung, gehen die Krystalle der Säure in ein Oel über, das sich in viel Wasser löst. Die Salze sind wenig beständig. Beim Kochen mit Alkalien zerfällt die Säure in Chlormetall und dichlorcrotonsaures Salz $C_2H_3Cl_2O_2$. Mit Zinkstaub und Salzsäure geht sie in Chlormetakrylsäure über. — $H_2C_2Cl_2O_2$. Kleine Krystalle. — BaA_2 . — PbA_2 . Feine Nadeln.

Chlorvaleriansäure.

Chlorisovaleriansäure $C_5H_9ClO_2 = (CH_3)_2.CH.CHCl.CO_2H$ (SCHLEBUSCH, A. 122). *Bildung.* Durch Vermischen der wässrigen Lösungen von Natriumisovalerianat und unterchloriger Säure. — Nicht unzersetzt siedendes Oel. Geht durch Kochen in α -Oxyisovaleriansäure über. — Aldehyd der Mono- und der Dichlorvaleriansäure (?) (siehe S. 235).

Chlorcapronsäuren.

Chlordiäthylsuccinsäure $C_8H_{11}ClO_2 = (C_2H_5)_2.CCl.CO_2H$. *Bildung.* Der Aethylsuccinat entsteht aus diäthoxalsäurem Aethyl $(C_2H_5)_2.C(OH).CO_2C_2H_5$ und PCl_5 (MARKOW, B. 6, 1175). Er geht durch Natriumamalgam in Diäthylsuccinsäureester über und fällt bei der Destillation in HCl und Aethylcrotonsäureester $C_8H_9O_2.C_2H_5$.

Trichlorcapronsäure $C_6H_9Cl_3O_2$ (PINNER, B. 10, 1052). *Bildung.* Durch Oxydation des Aldehyds mit rauchender Salpetersäure in der Kälte. — Krystalle, Schmelzp.: 40°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Benzol, schwerer in Ligroin, fast gar nicht in Aether. Geht durch Zink und Salzsäure in Hexylensäure $C_6H_{10}O_2$ über.

Aldehyd der Trichlorcapronsäure (Hexylchloral) $C_6H_9Cl_3O$. *Bildung.* Bei Einwirkung von Chlor auf Aldehyd; ist daher ein Nebenprodukt der Darstellung von Hexylchloral. — Flüssig. Siedep.: 212—214°. Unlöslich in Wasser. Zerfällt durch Erhitzen nach der Gleichung: $C_6H_9Cl_3O + 2NaOH = C_3H_5Cl_2 + NaCl + NaCHO_2$. Verbindet sich nicht mit Wasser oder Blausäure.

Dichlorönanthensäure $C_{11}H_{11}Cl_2O_2$.

Der Aldehyd $C_7H_{11}Cl_2O$ ist bekannt (siehe S. 237).

Chlorcerotinsäure $C_{27}H_{43}Cl_2O_2$.

Bildung. Durch Einleiten von Chlor in geschmolzene Cerotinsäure (BRODIE, A. 67, 186). — Zähes, durchsichtiges Gummi. Das Natriumsalz ist in Wasser fast unlöslich. — Aethylester $C_2H_5.C_{27}H_{41}Cl_2O_2$ ähnelt der Säure.

2. Gebromte Fettsäuren.

Brom wirkt erst beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohre auf Fettsäuren ein. Das erste Bromatom geht vorzugsweise an das mit Carboxyl verbundene Kohlenstoffatom. Erhitzt man gleiche Moleküle einer Fettsäure und Brom auf 100°, so bemerkt man die Stadien der Einwirkung: 1) das Stadium der langsamen Einwirkung vom Beginn der Färbung an, bis zu dem Punkte, wo 10—20% der angewandten Brommoleküle in die Säure getreten sind; 2) das Stadium der raschen Beschleunigung, wo 10—60% der Brommoleküle eingewirkt haben; 3) das Stadium der zweiten Verzögerung, welches vom Punkte der Einwirkung von 60% der Brommoleküle bis zur Vollendung der Reaktion dauert. Ueberschuss an Säure oder an Brom verzögert die Einwirkung. Gegenwart von Wasserstoff befördert die Reaktion, ebenso eine höhere Temperatur. Die Substitutionsgeschwindigkeit steigt mit steigendem Molekulargewicht der Säuren; sie ist bei Buttersäure eine größere als bei der Buttersäure (URECH, HELL, B. 13, 531). Die gebromten Säuren entstehen auch durch Addition von Brom oder Bromwasser zu ungesättigten Säuren. Gegen Wasser verhalten sie sich wie die gechlorten Säuren.

Mit viel (25 Thln.) Wasser gekocht, zerfallen sie in HBr, Oxyssäuren und eine Menge der Säuren $C_nH_{2n-2}O_2$. Zuweilen tritt aber auch — namentlich durch Se — eine Spaltung in HBr, CO_2 und einen Kohlenwasserstoff C_nH_{2n} ein. $C_6H_{11}BrO_2 = + HBr + C_5H_{10}$.

1. Bromessigsäuren.

1. Monobromessigsäure $CH_2Br.CO_2H$. *Bildung.* Aus Chloressigsäure und Wasserstoffsäure bei 150° (DEMOLE, B. 9, 561). — Bei der Einwirkung von (2 At.) auf (1 Mol.) Natriumalkoholat entstehen Bromessigäther, C_2H_5Br , Essigäther und hol (SELL, SALZMANN, B. 7, 496). Aus Essigäther und Brom (siehe S. 194). Durch O tation einer alkoholischen Lösung von gebromtem Acetylen an der Luft (GLÖCKNER, 7, 115). $C_2HBr + O + H_2O = C_2H_3BrO_2$. — Unsymmetrisches Dibromäthylen CH_2 verbindet sich direkt mit Sauerstoff zu Bromessigsäurebromid (DEMOLE 11, 316). — Aus Silberacetat und Brom entsteht keine Bromessigsäure (BOROD 119, 123). — *Darstellung.* Drei Thle. Eisessig und 4 Thle. Brom werden in zugeschm Röhren eine Stunde lang auf 150° erhitzt. Man reinigt durch Fraktioniren oder durch an Blei. Das Bleisalz der Dibromessigsäure ist in Wasser weit löslicher (PERKIN, D 108, 106). Bei Gegenwart von Bromwasserstoff erfolgt die Bildung von Bromessigsäure rascher, weil sich das Additionsprodukt $(C_2H_3O_2.Br)_2.HBr$ bilden kann (HELL, MÜLLER B. 11, 241; 12, 735). — Sehr zerfließliche Rhomboëder. Schmilzt unter 100° , siedet 208° . Erzeugt auf der Haut Blasen.

Salze: PERKIN, DUPPA, A. 108, 108; NAUMANN, A. 129, 270. — $Pb(C_2H_3O_2)_2$ Blättchen (N.). Schwer löslich in kaltem Wasser, mäßig leicht in heißem (P., D.). — Krystallinischer Niederschlag. Explodirt bei 90° (P., D.).

Methylester $CH_3.C_2H_3BrO_2$. Siedet nicht ganz unzersetzt bei 144° (PERKIN, D

Aethylester $C_2H_5.C_2H_3BrO_2$. Siedet nicht unzersetzt bei 159° (P., D.). Set mit Quecksilberäthyl bei 150° um: $C_2H_5.C_2H_3BrO_2 + Hg(C_2H_5)_2 = HgC_2H_5Br + C_2H_5O_2 + C_2H_4$ (SELL, LIPPMANN, Z. 1866, 724). — Bromessigsäure Bromid (siehe S. 232).

Isoamylester $C_5H_{11}.C_2H_3BrO_2$. Siedep.: 207° (P., D.).

Bromessigsäure und Bromessigester verbinden sich direkt mit den S $(C_nH_{2n+1})_2S$ (siehe Thetinkörper). Mit Allylsulfid, Aethylensulfid und Benzylsulfid aber nur Umsetzung in Thiodiglykolsäure, Allylbromid u. s. w. ein. $(C_2H_5)_2S + 2H CO_2H = S(CH_2.CO_2H)_2 + 2C_2H_5.Br$ (LETTS, J. 1878, 684).

Chlorid $C_2H_3BrO.Cl$. *Bildung.* Aus Bromessigsäure und PCl_3 . — Siedep. spec. Gew. = 1,908 bei 9° (WILDE, A. 132, 171). Siedep.: $133-135^\circ$ (GAL, A. 13

Bromid $C_2H_3BrO.Br$. *Bildung.* Aus Chloracetyl und Brom bei $100-140^\circ$ (NER, A. 124, 321; GAL, A. 132, 179), oder durch bloßes Digeriren am Rückfluss (NAUMANN, A. 129, 260). Aus $CBBr_2:CH_2$ und Sauerstoff (DEMOLE, Bl. 29, 205) Bromacetyl und Brom bei 100° (GAL, A. 129, 54). — *Darstellung.* MELDER (Z. 1871) erhitzt 20 Thle. Bromacetyl mit 26,5 Thln. Brom $\frac{1}{2}$ Stunde lang auf $45-50^\circ$ und da Stunde lang auf $50-60^\circ$. — Siedep.: $149-150^\circ$; spec. Gew. = 2,317 bei $21,5^\circ$ (N.

Bei der Einwirkung von Bromacetylbromid auf Zinkmethyl entsteht M isopropylcarbinol $C_5H_{12}O$ und daneben Aceton und Methyläthylketon. Mit Zink erhält man ebenso den secundären Octylalkohol $(C_2H_5)_2.CHCH(OH).C_2H_5$ (WIDOW, A. 191, 125).

Cyanid $C_2H_3BrO.CN$ (HÜBNER, A. 131, 68). *Bildung.* Aus $AgCy$ und C_2H_3BrO entstehen die beiden isomeren Körper $C_2H_3CyO.Br$ und $C_2H_3BrO.Cy$. In $CHCl_3$ Aether ist der Letztere erheblich löslicher. — Monokline Tafeln. Schmelzp.: 7° Unlöslich in Wasser; zerfällt damit in HCy und Bromessigsäure.

Anhydrid $(C_2H_3BrO)_2O$. *Bildung.* Das Bromid der Bromessigsäure giebt 1 Mol. Natriumacetat ein gemischtes Anhydrid $C_2H_3O.O.C_2H_3BrO$ (NAUMANN, A. 273), das bei der Destillation in die Anhydride der Essigsäure und Bromessigsäure fällt (GAL, Z. 1870, 597). $2C_2H_3O.O.C_2H_3BrO = (C_2H_3O)_2O + (C_2H_3BrO)_2O$. Lässt $C_2H_3BrO.Br$ auf 2 Mol. Natriumacetat bei 160° einwirken, so entstehen Glykolid $C_4H_6O_2$ und Essigsäureanhydrid. $C_2H_3BrO.Br + 2NaC_2H_3O_2 = C_2H_3O_2 + 2NaBr + (C_2H_3O)_2O$ (NAUMANN). — Bromessigsäureanhydrid $(C_2H_3BrO)_2O$ ist flüssig und siedet bei 24° .

Amid $C_2H_3BrO.NH_2$. *Bildung.* Man schüttelt Bromessigsäureester mit 20t tigem Ammoniak bei 0° (KESSEL, B. 11, 2116). — Krystalle; Schmelzp.: 165° . löslich in Wasser, schwerer in Alkohol, unlöslich in Aether.

Nitril $CH_2Br.CN$. *Bildung.* Brom vereinigt sich mit Acetonitril zu $CH_2Br.CN$ = $CH_2Br.CN.HBr$. (S. 221.) Löst man diese Verbindung in Alkohol und fügt 1

so scheiden sich nach einiger Zeit Nadeln des Amids $(C_2H_5BrO)_2NH$ ab, das bei -10° schmilzt.

Dibromessigsäure $CHBr_2.CO_2H$ (SCHÄFFER, B. 4, 368). *Bildung.* Aus Essigsäure Brom (PERKIN, DUPPA, A. 110, 115); bei der Einwirkung von 4 Atomen Brom auf Äther bei 160° (S. 194); beim Einleiten von Bromdampf in Alkohol (Nebenprodukt Bromalbereitung, SCHÄFFER). — Das Bromid $CHBr_2.COBr$ entsteht aus Tribromälen $CHBr:CBBr_2$ und Sauerstoff (DEMOLE, B. 11, 318). — Zerfließliche Krystallmasse; schmp.: $45-50^\circ$. Siedet unter geringer Zersetzung bei $232-234^\circ$ (SCH.) — Die Salze krystallisiren gut und sind meist löslich in Wasser. — Salze: PERKIN, DUPPA; SCHÄFFER. $K_2HBr_2O_3$. Säulen. — $K\bar{A} + H_2O$ (SCH.). Große Säulen. Leicht löslich in Wasser und Ä. — $Ba\bar{A}_2 + 4H_2O$. Große Säulen (SCH.). Hält $6H_2O$ (BENEDIKT, A. 189, 160). —

Glänzende kleine Nadeln. — $Ag\bar{A}$. Kleine Nadeln. Schwer löslich in Wasser. Zerfällt beim Kochen mit Wasser in Bromsilber, Glyoxylsäure $C_2H_2O_3$ (DEBTS, Z. 1866, 188) und Dibromessigsäure, ohne dass inzwischen Bromglykolsäure $C_2H_3BrO_3$ entsteht (PERKIN, J. 1877, 695; PERKIN, DUPPA, Z. 1868, 424). $2C_2H_3Br_2AgO_3 + H_2O = 2AgBr + C_2H_2O_3 + C_2H_2Br_2O_3$. Alkohol zersetzt es sich in Dibromessigsäure, Dibromessigester und Diäthylglyoxylsäure $C_2H_4(OC_2H_3)_2$. Mit absolutem Aether auf 100° erhitzt, zerfällt das Salz in $AgBr$ und Oel $C_4H_2Br_2O_4$ (Bromglykolid?). $2C_2H_3Br_2O_3.Ag = C_4H_2Br_2O_4 + 2AgBr$. Das Oel $C_4H_2Br_2O_4$ mit Wasser in Berührung, geht über in Glyoxylsäure und Dibromessigsäure ($C_4H_2Br_2O_4 = C_2H_2Br_2O_3 + C_2H_2O_3$); mit Alkohol und Schwefelsäure erhitzt, giebt es Dibromessigsäure; bei der Destillation zerfällt es in CO und Dibromessigsäure (PERKIN). $C_4H_2Br_2O_4 = 2CO + 2HBr + O_2$.

Äthylester $C_2H_5.C_2HBr_2O_3$. Entsteht leicht durch Eintragen von 4 Thln. Bromaldehyd in eine alkoholische Lösung von 1 Thle. KCy (REMI, M. 7, 263). Siedep.: 192° (PERKIN); 194° (GAL). — Isomeres Bromessigsäures Bromäthyl $C_2H_5BrO_2.C_2H_4Br$. (S. 232.)

Bromid $C_2HBr_2O.Br$. *Bildung.* Aus $CHBr:CBBr_2$ und Sauerstoff (DEMOLE). — *Darstellung.* Aus Bromacetyl und Brom bei 150° (GAL, A. 129, 55). — Siedep.: 194° .

Amid $C_2HBr_2O.NH_2$. *Bildung.* Aus dem Ester und Ammoniak (SCHÄFFER); aus Bromaceton und Ammoniak (CLOEZ, A. 122, 121); aus Asparagin und Brom, Tribromacetamid (GUARESCHI, B. 9, 1435). — *Darstellung.* Man schüttelt Dibromäther mit 6 Vol. 20procentigem, wässrigen Ammoniak (KESSEL, B. 11, 2116). — Nadeln. schmp.: 156° (SCHÄFFER).

Nitril $C_2HBr_2.CN$ (HOFF, B. 7, 1571). *Bildung.* Eine wässrige Lösung von Cyanäther wird durch Brom zersetzt in CO_2 , NH_4Br , $CHBr_3$ und Dibromacetonitril. — Schmelzp.: 142° .

Aldehyd $CHBr_2.CHO$ (PINNER, A. 179, 67). *Bildung.* Brom wirkt lebhaft auf Paraldehyd (HAGEMANN, B. 3, 758). — *Darstellung.* Man mengt Paraldehyd mit etwas mehr als doppeltem Gewicht Essigäther und lässt (2 Moleküle) Brom zutropfen. Das zwischen 150° siedende Rohprodukt wird mit 3—4 Vol. Schwefelsäure geschüttelt und dann fraktionirt. — Schweres Oel. Siedep.: 142° ; in Wasser und Alkohol äußerst löslich. Erzeugt auf Haut eine Wunde. Geht mit der Zeit in eine feste, krystallisirte, in Wasser unlösliche Modifikation — Paradibromaldehyd — über. Alkalien zerlegen den Dibromaldehyd leicht. Mit 1 Mol. Wasser erstarrt er zu einem in Nadeln krystallisirten Hydrat.

Milchsäure-Dibromaldehyd *Bildung.* Starke Blausäure verbindet sich beim Erhitzen mit Dibromaldehyd zu einem Oel, das durch Alkalien in seine Componenten zerlegt, durch starke Salzsäure aber in Dibrommilchsäure übergeführt wird.

Tribromessigsäure $CBBr_3.CO_2H$ (SCHÄFFER, B. 4, 370). *Bildung.* Beim Erhitzen wässriger Lösung von Malonsäure mit Brom (PETRIEW, B. 8, 730). — *Darstellung.*

bleibt einige Stunden mit rauchender Salpetersäure stehen. — Monokline Tafeln, in Ä. leicht löslich. Schmelzp.: 135° (GAL, A. 129, 56). Siedet unter Abspaltung von $1HBr$ bei 245° (SCH.). Die Salze sind leicht löslich in Wasser, zerfallen aber bei gelindem Erwärmen in Brommetall und Bromoform. Auch die freie Säure zerfällt in gleicher Weise beim Erwärmen mit Wasser oder Alkohol. — $NaC_2Br_3O_3 + H_2O$. Blätter. — $Ba\bar{A}_2 + 3H_2O$. Dünne Tafeln. — $Pb\bar{A}_2$. Kleine Nadeln. — $Ag\bar{A}$. blättrige Krystalle. Sehr unbeständig.

Äthylester $C_2H_5.C_2Br_3O_3$. Siedep.: 225° (GAL).

Isomeres bromessigsäures Dibromäthyl $O_2H_2BrO_2.C_2H_4Br_2$. (Siehe S. 232.)

Bromid $C_2Br_3O.Br$. *Bildung.* Aus Bromacetyl und Brom bei 200° (GAL). — Siedep.: $220-225^\circ$.

Amid $C_2Br_3O.NH_2$. Entsteht, neben Dibromacetamid, bei der Einwirkung von I auf Asparagin (GUARESCHI, *B.* 9, 1435); beim Ueberleiten von Ammoniakgas über bromaceton (WEIDEL, GRUBER, *B.* 10, 1148). — Prismatische Blättchen; schmilzt $120-121^\circ$; sublimirt unzersetzt. Zerfällt durch Kali rasch in CO_2 , NH_3 und Brom. In Wasser schwerer löslich als Dibromacetamid. Schwer löslich in kaltem CS_2 , B oder Chloroform, leicht in heißem Alkohol und Aether.

Aldehyd (Bromal) $CBr_3.CHO$. *Bildung.* Aus Alkohol und Brom (LÖWIG, 288). Beim Bromiren einer Lösung von Paraldehyd in Essigäther (PINNER, *A.* 179). *Darstellung.* Bromdampf wird durch absoluten Alkohol geleitet und der bei $165-18^\circ$ dende Antheil des Produktes durch Wasser in Bromalhydrat übergeführt (SCHÄFFER, *B.* 4, — Flüssig. Siedep.: $172-173^\circ$ (SCHÄFFER); spec. Gew. = 3,34 (LÖWIG). Wird Alkalien in Ameisensäure und Bromoform zerlegt.

Bromalhydrat $C_2HBr_3O + H_2O$. Breite rhombische Blätter. — Schmelzp.: (SCHÄFFER). Zerfällt bei der Destillation in H_2O und Bromal. — $C_2HBr_3O.NaI$ Krystallisirt aus Wasser in kleinen Blättern (SCHÄFFER).

Bromalammoniak (SCHIFF, TASSINARI, *B.* 10, 1786). Krystallinisch, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, $CHCl_3$. Wird schon bei Blutwärme zersetzt.

Bromal-Alkoholat $C_2HBr_3O.C_2H_5O$. Dicke Nadeln. Schmelzp.: 44° . In V schwer löslich, leicht in Alkohol. Zerfällt bei der Destillation in seine Bestandtheile (SCHÄFFER).

Blausäure-Bromal $C_2HBr_3O.CNH$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Bromal mit starker Blausäure (PINNER, *A.* 179, 73). — Prismen, in Wasser leicht löslich. Zerlegt durch Alkalien in HCN und Bromal; concentrirte Salzsäure bildet Tribromsalzsäure.

Aldehyd-Bromal $C_4H_5Br_3O_2 = C_2HBr_3O.C_2H_4O$ (?). *Bildung.* Entsteht bei der Zerlegung der Bromverbindung des Aethers $(C_2H_5)_2O.Br_3$ (?) mit Wasser. (Siehe S. 273).

Bromal-Acetamid $C_2HBr_3O.C_2H_5O(NH_2)$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Bromal mit Acetamid (SCHIFF, TASSINARI, *B.* 10, 1786). — Krystalle, leicht löslich in Alkohol und Aether. Schmelzp.: 160° .

4. **Chlorbromessigsäure** $CHClBr.CO_2H$. *Bildung.* Aus Chloroessigsäure und Brom bei 160° (CECH, STEINER, *B.* 8, 1174). — Flüssig. Siedep.: 201° .

Aethylester $C_2H_5.C_2HClBrO_2$. Siedet bei $160-163^\circ$, unter theilweiser Zersetzung.

Amid $C_2HClBrO.NH_2$. Lange Nadeln. Schmelzp.: 126° .

2. Brompropionsäuren.

1. **α -Brompropionsäure** $CH_3.CHBr.CO_2H$. *Bildung.* Aus Propionsäure und Brom bei 130° (FRIEDEL, MACHUCA, *A.* 120, 286); aus Milchsäure und gesättigter Bromwasserstoffsäure im Rohr bei 100° (KEKULÉ, *A.* 130, 16). — Flüssig; siedet bei $205,5^\circ$; erstarrt bei -17° strahlig-krystallinisch (K.).

Aethylester $C_2H_5.C_3H_4BrO_2$. *Bildung.* Aus milchsaurem Aethyl und PBr_3 (H. A. 156, 176). — Siedet nicht ganz unzersetzt bei $159-160^\circ$ (H.); $160-165^\circ$ (SCHIFF, *A.* 197, 13); spec. Gew. = 1,396 bei 11° (H.).

Bromwasserstoff-Brompropionitril $CH_3.CHBr.CN.HBr$ ist das Bromadditionsprodukt des Propionitrils (S. 222.) — Mit Wasser erzeugt es Dimonobrompropionitril $(C_3H_4BrO)_2NH$ (ENGLER, *A.* 142, 71). Dieses bildet Nadeln; Schmelzp.: 148° ; leicht löslich in Alkohol, ziemlich leicht in siedendem Wasser, fast unlöslich in kaltem. Bei anhaltendem Kochen mit Wasser wird es zersetzt.

β -Brompropionsäure $CH_2Br.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Aus β -Jodpropionsäure und Brom (RICHTER, *Z.* 1868, 449). — Krystalle; Schmelzp.: $61,5^\circ$; in Wasser äußerst leicht löslich.

2. **α -Dibrompropionsäure** $CH_3.CBr_2.CO_2H$. *Bildung.* Aus α -Brompropionsäure und Brom im Rohr (FRIEDEL, MACHUCA, *A.* Spl. 2, 72). — *Darstellung.* 4 Thle. Propionsäure werden mit 9 Thln. Brom 24 Stunden lang auf $190-220^\circ$ erhitzt, der gebildete Antheil des Produktes durch Wasser in Bromalhydrat übergeführt und der Röhreninhalt mit weiteren 9 Thln. Brom 2 Tage lang bis zu 220° erhitzt. Zur Reinigung wird die Säure in Schalen auf 100° erwärmt und dann in einem Trichter Wasser unter eine Glocke gebracht. Die Beimengungen ziehen Wasser an und fließen ab (PHILIPPI, TOLLENS, *A.* 171, 315). — Quadratische Tafeln; Schmelzp.: 71° ; siedet bei geringer Zersetzung gegen 221° . Geht durch Zink und Schwefelsäure in Propionitril über. Die Salze sind ziemlich beständig: sie können bei $60-80^\circ$ ohne Zersetzung getrocknet werden. Durch anhaltendes Kochen mit überschüssigem, alkoholischen

α -Bromakrylsäure $\text{CH}_2\text{:CBr.CO}_2\text{H}$. Wandelt sich beim Erhitzen mit HBr in β um.

Salz: PHILIPPI, TOLLENS. $\text{NH}_4\text{C}_3\text{H}_3\text{Br}_2\text{O}_2 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Blättchen. — $\text{Na}\bar{\text{A}}$. Blätter. — β . Rechtwinklige Prismen, kann ohne Zersetzung mehrfach umkrystallisirt werden. — I_2O . — $\text{Sr}\bar{\text{A}}$, $+ 6\text{H}_2\text{O}$. — $\text{Ba}\bar{\text{A}}$, $+ 9\text{H}_2\text{O}$. Seidenglänzende Nadeln, löslich in Alkohol.

ylester $\text{CH}_3\text{C}_3\text{H}_3\text{Br}_2\text{O}_2$. Campherig riechende Flüssigkeit. Siedep.: 175 bis 180°. Gew. = 1,9043 bei 0°, = 1,8973 bei 12° (Ph., T.).

ylester $\text{C}_2\text{H}_5\text{C}_3\text{H}_3\text{Br}_2\text{O}_2$. Siedep.: 191—192°; spec. Gew. = 1,7728 bei 0°, bei 12° (Ph., T.).

ylester $\text{C}_3\text{H}_7\text{C}_3\text{H}_3\text{Br}_2\text{O}_2$. Siedep.: 200—204°; spec. Gew. = 1,6842 bei 0°, bei 12° (Ph., T.).

ylester $\text{C}_4\text{H}_9\text{C}_3\text{H}_3\text{Br}_2\text{O}_2$. Siedep.: 213—218°; spec. Gew. = 1,6008 bei 0°, bei 12° (Ph., T.).

Dibrompropionsäure $\text{CH}_2\text{Br.CHBr.CO}_2\text{H}$ (MÜNDEB, TOLLENS, A. 167, 222).

Bei der Oxydation von Dibrompropylalkohol (Allylalkoholbromid) $\text{CH}_2\text{Br.CHBr.OH}$; aus Akrylsäure und Brom (CASPARY, TOLLENS, A. 167, 256); durch Oxydation von Akroleinbromid $\text{CH}_2\text{Br.CHBr.CHO}$ mit Salpetersäure (LINNEMANN, PENL, B. 8, 1097). — *Darstellung.* Man bringt in eine Retorte 10 g Dibrompropylalkohol, 30 g rauchende und 70 g gewöhnliche Salpetersäure (spec. Gew. 1,42) und erwärmt sehr allmählich im Wasserbade. Der ölige Retortenrückstand wird

mit wenig Wasser gewaschen. Man schmilzt die erhaltenen Krystalle mit Aether und presst nach dem Erkalten (TOLLENS, MÜNDEB). — Krystallisirt in zwei Modificationen in einer geschmolzenen Probe der Säure willkürlich, durch Berühren mit bestimmten Mengen der beiden Krystallformen, hervorgerufen werden können. Die eine Modification bildet Tafeln und schmilzt bei 64°. Die andere Modification bildet kleine Prismen und schmilzt bei 51°. Sie entsteht, wenn die Säure über einem Wasserbade erhitzt wird. Mit der Zeit geht die zweite Modification in die tafelförmige über (vergl. B. 8, 1099, 1448, 1452). Beide Formen krystallisiren monoklinisch (FRIEDEL, MACHUCA, J. 1878, 693). — $\alpha\beta$ -Dibrompropionsäure siedet bei 227° (FRIEDEL, MACHUCA) ohne Zersetzung. 1 Thl. Wasser löst bei 11° 19,45 Thle. Säure; 1 Thl. Aether löst 3,04 Thle. Mit Zink und Schwefelsäure entsteht Akrylsäure (CASPARY, A. 167, 241), ebenso beim Kochen mit Jodkaliumlösung (ZOTTA, A. 192, 102). Die Säure ist wenig beständig; sie scheidet leicht Brommetall ab, und man erhält Akrylsäure $\text{CHBr:CH.CO}_2\text{H}$. Die wässrige Lösung des Kaliumsalzes scheidet sich beim Verdunsten über Schwefelsäure Bromkalium ab.

Salz: TOLLENS, MÜNDEB. $\text{NH}_4\text{C}_3\text{H}_3\text{Br}_2\text{O}_2$. Blättchen. — $\text{K}\bar{\text{A}}$. — $\text{Ca}\bar{\text{A}}$, $+ 2\text{H}_2\text{O}$. — β . Durch Neutralisiren einer alkoholischen Lösung der Säure mit CaCO_3 . — Nadeln. $+ 6\text{H}_2\text{O}$. — $\text{Ag}\bar{\text{A}}$. Mikroskopische Blättchen.

ylester $\text{CH}_3\text{C}_3\text{H}_3\text{Br}_2\text{O}_2$. Siedep.: 203° bei 745 mm (T., M.).

ylester $\text{C}_2\text{H}_5\text{C}_3\text{H}_3\text{Br}_2\text{O}_2$. Siedep.: 211—214° bei 746 mm (T., M.); spec. Gew. bei 0°, = 1,777 bei 15°.

Aldehyd $\text{CH}_2\text{Br.CHBr.CHO}$. *Bildung.* Aus Akrolein und Brom (ARONSTEIN, A. 167, 241; HENBY, B. 7, 1112; LINNEMANN, PENL, B. 8, 1097). — Dicker Oel, geht beim Erhitzen unter Wasser in eine polymere Modification über, die aus Benzol in mikroskopischen Säulen krystallisirt und bei 60—66° schmilzt. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,42) oxydirt zu $\alpha\beta$ -Dibrompropionsäure. Durch mehr Salpetersäure entsteht Tribrompropionsäure. Durch verdünnte Salpetersäure erzeugt in der Kälte Dibrompropionsäure und Dibrompropionaldehyd.

Dibrompropionsäure (Bromitonsäure) entsteht, wenn Brom auf eine Lösung von Kalium- oder citrakonsaurem Kalium, welche überschüssiges Kali enthält, einwirkt. Die Säure krystallisirt aus Aether in langen Nadeln, sublimirt und löst sich ziemlich leicht in kochendem Wasser (CAHOUS, A. ch. [3] 19, 502).

Dibrompropionsäuren $\text{C}_3\text{H}_3\text{Br}_2\text{O}_2$. 1. Entsteht bei der Oxydation von Akroleinbromid $\text{CH}_2\text{Br.CHBr.CHO}$ mit überschüssiger Salpetersäure (spec. Gew. = 1,42). — Bei 93° krystallisirt (LINNEMANN, PENL, B. 8, 1098).

Triester $\text{CH}_2\text{Br.CBr}_2\text{CO}_2\text{H}$. *Bildung.* Durch Vermischen der Lösungen von Dibrompropionsäure und Brom in CS_2 (MICHAEL, NORTON, Am. 2, 18). — Nadeln (aus Aether schmelzp.: 92°. Wenig löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Benzol. Die Salze sind sehr unbeständig.

4. **Chlorbrompropionsäure** $C_3H_4ClBrO_2 = CH_2Cl.CHBr.CO_2H$. *Bildung.* Durch Oxydation des Additionsproduktes von $BrOH$ an Allylchlorid mit Salpetersäure (HEMILIAN, B. 7, 757). — Schmelzp.: 37° ; Siedep.: 215° .

Eine isomere Säure $CH_2Br.CHCl.CO_2H$ von nahezu denselben Eigenschaften; durch Oxydation des Additionsproduktes von $ClOH$ an Allylbromid entstehen (HEMILIAN, B. 7, 758).

3. Brombuttersäuren.

Derivate der Normalbuttersäure. 1. **α -Monobrombuttersäure** $CH_3.CH_2.CHBr.CO_2H$. *Bildung.* Aus Silberbutyrat und Brom (BORODIN, A. 119, 123); aus Crotonsäure und HBr , neben wenig der β -Säure. — *Darstellung.* 1 Mol. Buttersäure und 2 At. (nach TUPOLEW, A. 171, 249, $2\frac{1}{2}$ Atome) Brom werden auf 100° erhitzt (NAUMANN, A. 115), indem man alle 3—4 Stunden die gebildete Bromwasserstoffsäure austreten lässt. In ersten 4—5 Stunden ist die Einwirkung noch eine sehr schwache (LEY, Z. 9, 129). Man wärmt nur, bis der Röhreninhalt Rothweinfarbe angenommen hat, da sonst viel Dibrombuttersäure gebildet wird. Durch die rohe Säure wird bei 100° CO_2 geleitet und der Rückstand kaltem Wasser gewaschen. Es bleibt dann noch etwas β -Brombuttersäure beigemengt (WILKINSON, URECH, A. 165, 93). — α -Brombuttersäure ist ein nicht unzersetzt siedendes Oel (FRIEDEL, MACHUCA, A. 120, 283, geben den Siedepunkt $212\text{—}217^\circ$ an); spec. Gew. = 1,54 bei 15° ; löslich in 14,5—15 Thln. Wasser (SCHNEIDER, J. 1861, 457). — Salze krystallisiren schwer und schlecht. — $Pb(C_4H_7BrO_2)_2$. Pflasterartiger Niederschlag, ziemlich löslich in Alkohol (SCHNEIDER). — $Pb\bar{A}_2 \cdot 2PbO$. — $Ag\bar{A}$. Krystallinischer Niederschlag (SCH.).

Methylester $CH_3.C_4H_7BrO_2$. Siedep.: $165\text{—}172^\circ$ (DUVILLIER, A. ch. [5] 17, 1).

Aethylester $C_2H_5.C_4H_7BrO_2$. Siedet nicht ganz unzersetzt bei 178° (cor.) (TUPOLEW, spec. Gew. = 1,345 bei 12° (CAHOURS, A. Spl. 2, 77). Zerfällt mit einer Lösung von Aetzkali in absolutem Alkohol in KBr , Alkohol und Crotonsäure. Liefert beim Kochen mit feinvertheiltem Silber Bromäthyl, Alkohol, Buttersäureäthylester, zwei isomere Bromäthylester und Isocrotonsäureester (?) (HELL, MÜHLHÄUSER, B. 13, 474 u. 479).

β -Brombuttersäure $CH_3.CHBr.CH_2.CO_2H$. Bildet sich in kleiner Menge, neben α -Brombuttersäure, beim Erwärmen von Crotonsäure mit gesättigter Bromwasserstoffsäure (HEMILIAN, A. 174, 325).

2. **α -Dibrombuttersäure** $C_4H_6Br_2O_2 = CH_3.CH_2.CBr_2.CO_2H$ (?). *Bildung.* Aus α -Brombuttersäure und Brom bei 150° (SCHNEIDER). — Dickes Oel. Siedep.: 140° bei 3 mm (FRIEDEL, MACHUCA, A. Spl. 2, 74); löslich in 30—31 Thln. Wasser; spec. Gew. = 1,85 (SCHNEIDER).

$\alpha\beta$ -Dibrombuttersäure $CH_3.CHBr.CHBr.CO_2H$. *Bildung.* Aus Crotonsäure und Brom (KÖRNER, A. 137, 234; MICHAEL, NORTON, Am. 2, 12). — Lange Nadeln (aus Aether); monokline Krystalle. Schmelzp.: 78° (BULK, A. 139, 69); 90° (KÖRNER, MICHAEL, NORTON). Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Benzol. Liefert beim Behandeln mit alkoholischem Kali β -Bromcrotonsäure. — Die Salze zerfallen beim Kochen mit Wasser in Brommetall, Bromcrotonsäure, CO_2 und ein Oel C_4H_6Br (?) (K.).

3. **Tribrombuttersäuren** $C_4H_5Br_3O_2$. 1. Säure $CH_3.CHBr.CBr_2.CO_2H$ (?). *Bildung.* Aus α -Brom-Crotonsäure $CH_3.CH:CHBr.CO_2H$ und Brom (beide in CS_2 gelöst) (MICHAEL, NORTON, Am. 2, 16). — Krystalle. Schmelzp.: 111° . Leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und CS_2 .

2. Säure $CH_3.CBr_2.CHBr.CO_2H$ (?). *Bildung.* Aus β -Bromcrotonsäure und Brom (MICHAEL, NORTON). — Rhombische Tafeln (aus Alkohol oder Benzol). Schmelzp.: 115° . Etwas löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Benzol.

4. **Tetrabrombuttersäure** $C_4H_4Br_4O_2$ (?). *Bildung.* Mucobromsäure $C_4H_2Br_4O_2$ zerfällt mit Wasser und 3 Mol. Brom auf 120° erhitzt (LIMPRICHT, A. 165, 293). — Monokline Tafeln, in kaltem Wasser schwer löslich. Schmelzp.: 115° .

5. **Chlordibrombuttersäure** $C_4H_5ClBr_2O_2 = CH_3.CHBr.CClBr.CO_2H$ (?). *Bildung.* Aus α -Chlorcrotonsäure und Brom (SARNOW, A. 164, 105). — Prismen; ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser; heißes Wasser wirkt zersetzend. Schmelzp.: 92° . Zerfällt bei der Destillation in Br und β -Chlor- α -Crotonsäure; ebenso beim Behandeln mit Zn oder HCl . Die meisten Salze sind in Wasser sehr leicht löslich. Sie zerfallen beim Kochen mit Wasser in CO_2 , Brommetall und ein Oel C_4H_4ClBr (?), das weiterer Zersetzung unterliegt. — $Pb(C_4H_4ClBr_2O_2)_2$. Fällt aus concentrirten Lösungen in kleinen Nadeln aus. — $Ag\bar{A}$. Kleinkrystallinischer Niederschlag.

(aus CS_2); Schmelzp.: $86-86,5^\circ$. In kaltem Wasser unlöslich, leicht in CS_2 und Alk. Geht durch Natriumamalgam in Tiglinsäure über und ebenso bei der Destillation (DE CAY, *B.* 8, 830). Die Salze sind sehr unbeständig und zerfallen beim Kochen mit W. in Brommetall, CO_2 und $\text{C}_4\text{H}_7\text{Br}$ (Siedep.: $86-88^\circ$) (JAFFÉ). Beim Kochen der freien S. mit Wasser findet dieselbe Zerlegung statt, nur wird nebenher Tiglinsäure gebildet (GENSTECHER). — Durch Silberlösung wird schon in der Kälte fast alles Brom als AgBr gefällt (SCHMIDT, *B.* 12, 255).

Das Kaliumsalz $\text{K.C}_6\text{H}_7\text{Br}_2\text{O}_2$ wird aus seiner alkoholischen Lösung durch Aether in KBr gefällt. Es ist in concentrirter Kalilauge fast ganz unlöslich (Reindarstellung der Dimethyläthyllessigsäure) (JAFFÉ).

Aethylester $\text{C}_2\text{H}_5.\text{C}_6\text{H}_7\text{Br}_2\text{O}_2$. Siedet nicht unzersetzt bei 185° (JAFFÉ).

5. Bromcapronsäuren.

1. **Bromnormalcapronsäure** $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{BrO}_2$. a. α -Säure $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CHBr.CO}_2\text{H}$ (FITTIG, *A. Spl.* 2, 78). *Bildung.* Aus Capronsäure und Brom bei 140° . — *Form.* Siedep.: gegen 240° .

b. Säure aus Hydrosorbinsäure. Beim Vermischen gleicher Volume Hydrosorbinsäure $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2$ und bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure scheidet sich sehr die Säure $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{BrO}_2$ ölig ab (FITTIG, *A.* 200, 42). — Schweres Oel von angenehmem Geruche. Wird bei -18° nicht fest. Nicht destillirbar. Geht beim Behandeln mit Natriumamalgam in Normalcapronsäure über. Zerfällt beim Kochen mit W. oder mit Sodalösung in HBr , Hydrosorbinsäure und eine Säure $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$.

c. Isobrenzterebinsäure $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2$ verbindet sich direkt mit rauchender Bromwasserstoffsäure (LAGERMARK, ELTEKOW, *Ж.* 11, 128). — Vierseitige Prismen. Schmelzp.: $85-86^\circ$. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in starkem Alkohol, Aether, CS_2 .

$\text{Ag.C}_6\text{H}_{10}\text{BrO}_2$.

d. Bromhydroäthylcrotonsäure. *Bildung.* Bei längerem Stehen in der Lösung von Aethylcrotonsäure $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2$ mit höchst concentrirter Bromwasserstoffsäure (FITTIG, *A.* 200, 23). — Krystallmasse; Schmelzp.: 25° . Bleibt leicht flüssig. Wird von Natriumamalgam in Hydroäthylcrotonsäure $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$ übergeführt. Zerfällt mit Sodalösung bei 0° in CO_2 , HBr und Amylen $\text{C}_5\text{H}_8.\text{CH}:\text{CH}.\text{CH}_3$. Die gleiche Spaltung erfolgt beim Erhitzen der Säure mit Wasser im Rohr auf 100° , aber daneben tritt auch namhafte Zerlegung in HBr und Aethylcrotonsäure ein.

2. **Dibromcapronsäuren** $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{Br}_2\text{O}_2$. a. α -Säure $(\text{CH}_3)_2\text{CH.CHBr.CHBr.CO}_2\text{H}$. *Bildung.* Aus Brenzterebinsäure $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2$ und Brom (WILLIAMS, *B.* 6, 1096). Krystallisirt aus CS_2 in großen Krystallen; Schmelzp.: 99° . In kaltem Wasser unlöslich. Geht durch Natriumamalgam wieder in Brenzterebinsäure über. Beim Kochen mit alkoholischem Kali entsteht eine Säure $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_2$ (MIELCK, *A.* 180, 53).

b. Isodibromcapronsäure. *Bildung.* Aus Hydrosorbinsäure $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2$ und Brom, beide gelöst in CS_2 (FITTIG, BARRINGER, *A.* 161, 314). — Zähflüssigkeit, unlöslich in Wasser. Giebt mit alkoholischem Kali Sorbinsäure $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_2$. Verliert bei 50° Bromwasserstoff (FITTIG, *A.* 200, 46). Zerfällt beim Kochen mit Wasser langsam in Sorbinsäure, Oxyhydrosorbinsäure $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_3$ (wahrscheinlich unter vorheriger Bildung von Bromhydrosorbinsäure) und das Lakton $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2$.

c. Aus Sorbinsäure $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_2$ und rauchender Bromwasserstoffsäure in der Lösung (FITTIG, *A.* 200, 44). — Große Krystalle (aus CS_2) ziemlich leicht löslich in CS_2 , schwer selbst in siedendem Wasser. Schmelzp.: 68° . — Beim Kochen mit Wasser Soda wird Sorbinsäure regenerirt.

d. Isosorbinsäure verbindet sich direkt mit rauchender Bromwasserstoffsäure (LAGERMARK, ELTEKOW, *Ж.* 11, 128). — Syrup. Unlöslich in Wasser. Zersetzt sich bei Destillation.

e. Dibromhydroäthylcrotonsäure. *Bildung.* Aus Aethylcrotonsäure und Brom (FITTIG, *A.* 200, 35; vgl. MARKOWNIKOW, *B.* 6, 1175). — Große Krystalle (aus CS_2) Schmelzp.: $80,5^\circ$. Wird von Sodalösung schon in der Kälte größtentheils in CO_2 , HBr und Bromamylen $\text{C}_5\text{H}_9\text{Br}$ (Siedep.: $110-112^\circ$) gespalten. Beim Erhitzen mit Wasser im Rohr auf 100° entsteht auch Bromamylen, daneben aber Hexerinsäure $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_4$ und Aethylcrotonsäure $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2$.

3. **Tetrabromcapronsäure** $\text{C}_6\text{H}_8\text{Br}_4\text{O}_2$. *Bildung.* Aus Sorbinsäure und Brom (FITTIG, BARRINGER, *A.* 161, 323). — *Darstellung.* 1 Thl. Sorbinsäure wird mit 10 Thl. CS_2 übergossen und allmählich 1,43 Thl. Brom eingetragen. Die nach mehrstündigem Stehen abgetrennten Krystalle werden mit CS_2 gewaschen und aus wässrigem Alkohol umkrystallisirt (KACHEL, FITTIG, *A.* 168, 277). — Monokline Krystalle (aus Alkohol), in kaltem W. fast unlöslich, ziemlich leicht in Alkohol. Schmelzp.: 183° . Durch Natriumamalgam

nächst alles Brom zogen: es entsteht Sorbinsäure und dann Hydrosorbinsäure. — Ist von Wasser bei 100° nicht zersetzt, leicht aber von Alkalien (FITTIG, A. 200, 58). Im Kochen der Säure mit Wasser und BaCO_3 entweicht Akrolein (?). — Die Salze krystallisiren gut, zersetzen sich aber beim Kochen mit Wasser in Brommetall, freie Tribromcapronsäure, HBr u. s. w.

Salze: KACHEL, FITTIG. — $\text{NaC}_6\text{H}_7\text{Br}_4\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. Blättchen, leicht löslich in Wasser und Alkohol, fast unlöslich in concentrirter Sodalösung (Gewinnung der Tribromcapronsäure aus den Oelen; charakteristisches Salz). — $\text{CaA}_2 + 7\text{H}_2\text{O}$. Große, glänzende Blättchen. — $\text{A}_2 + 11\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Blättchen, in kaltem Wasser viel leichter löslich als das Calciumsalz.

Bromönanthsäure $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{BrO}_2 = \text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CHBrCO}_2\text{H}$.

Bildung. Aus Oenanthsäure und Brom (CAHOUS, A. Spl. 2, 83). — Flüssig; siedet unzersetzt (HELMS, B. 8, 1168); Siedep.: 250° (CAHOUS).

Dibromcaprinsäure $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{Br}_2\text{O}_2$.

Bildung. Aus Amydecylensäure $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2$ und Brom (HALL, SCHOOP, B. 12, 194). Monokline Prismen (aus Benzol). Schmelzp.: 135°. Schwer löslich in kaltem Wasser. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser und noch vollständiger mit Alkalien; dabei tritt ein bromhaltiges Oel auf, aber keine Kohlensäure.

Tetrabrommyristinsäure $\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{Br}_4\text{O}_2$.

Darstellung. Durch Vereinigung von Myristolsäure $\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{O}_2$ mit Brom (MASINO, A. 202, 100). — Wenig beständig. Zerfällt schon bei gewöhnlicher Temperatur in HBr und Dibrommyristolsäure $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{Br}_2\text{O}_2$.

Brompalmitinsäuren.

1. **Dibrompalmitinsäure** $\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{Br}_2\text{O}_2$. a. Aus Hypogärsäure $\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{O}_2$ und Brom (SCHRÖDER, A. 143, 24). — Amorphe Masse, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkalien und Alkohol. Schmelzp.: 29°. Die Salze sind amorph. Beim Erwärmen mit alkoholischen Kali entsteht Bromhypogärsäure $\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{BrO}_2$, beim Erhitzen mit alkoholischem Kali auf 170° Palmitolsäure $\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{O}_2$. Beim Kochen mit wässrigen Alkalien wird Hexypalmitinsäure $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_4$ gebildet. Silberoxyd erzeugt Oxyhypogärsäure $\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{O}_3$. b. Aus Gaidinsäure $\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{O}_2$ und Brom (SCHRÖDER). — Krystallisirt, giebt mit alkoholischen Kali Palmitolsäure.

2. **Tribrompalmitinsäure** $\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{Br}_3\text{O}_2$. *Bildung.* Aus Bromhypogärsäure und Brom (SCHRÖDER, A. 143, 27). — Gelblich-weiße, amorphe Masse. Schmelzp.: 39°. Geht beim Erhitzen mit alkoholischen Kali in die Säure $\text{C}_{16}\text{H}_{27}\text{BrO}_2$ über.

3. **Tetrabrompalmitinsäure** $\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{Br}_4\text{O}_2$. *Bildung.* Aus Palmitolsäure $\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{O}_2$ und Brom (SCHRÖDER, A. 143, 29). — Hellgelbe Krystallblättchen.

Bromstearinsäuren.

1. **Bromstearinsäure** $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{BrO}_2$ (OUDEMANS, J. 1863, 334). *Bildung.* Aus Stearinsäure, Brom und Wasser bei 130–140°. — Amorph; Schmelzp.: 41°; spec. Gew. = 1,0653 bei 17°. Die Säure zersetzt sich nur langsam beim Kochen mit wässrigem Alkali. Das Baryumsalz zerfällt beim Erhitzen mit Wasser in AgBr und eine Säure $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$. — $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{BrO}_2$. Krystalle (aus Alkohol).

2. **Dibromstearinsäure** $\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{Br}_2\text{O}_2$ (OVERBECK, A. 140, 42). a. Aus Oelsäure $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$ und Brom. — Schweres, gelbes Oel. Alkoholisches Kali zerlegt die Säure schon bei Kälte in HBr und Bromölsäure $\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{BrO}_2$. Beim Erhitzen mit 4 Mol. alkoholischen Kali auf 100° entsteht Stearölsäure $\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_2$. Mit Silberoxyd und Wasser gekocht entsteht Dibromstearinsäure Oxyölsäure $\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}_3$ und Dioxystearinsäure $\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{O}_4$.

b. Aus Elaïdinsäure und Brom (BURG, J. 1864, 341; OVERBECK, A. 140, 61). — Krystallinisch; Schmelzp.: 27°. Geht durch Natriumamalgam wieder in Elaïdinsäure über. Alkoholisches Kali wirkt erst bei höherer Temperatur ein und liefert Stearölsäure. Das Baryumsalz ist gummiartig, in Aether löslich und daraus durch Alkohol fällbar.

3. **Tribromstearinsäure** $\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{Br}_3\text{O}_2$. *Bildung.* Aus Bromölsäure $\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{BrO}_2$ und Brom (OVERBECK). — Oelig.

4. **Tetrabromstearinsäure** $\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{Br}_4\text{O}_2$ (OVERBECK). *Bildung.* Aus Stearölsäure und Brom an der Sonne. — Krystallisirt aus Alkohol in Blättern. Schmelzp.: 70°.

Brombehensäuren.

1. **Dibrombehensäure** $\text{C}_{22}\text{H}_{40}\text{Br}_2\text{O}_2$. a. Aus Erucasäure $\text{C}_{22}\text{H}_{42}\text{O}_2$ und Brom (ARNDT, A. 122, 40; OTTO, A. 135, 226). — Krystallwarzen; Schmelzp.: 42–43°.

Geht mit Natriumamalgam in Erucasäure über. Alkoholisches Kali entzieht in der 1 Mol. HBr unter Bildung von Bromerucasäure $C_{22}H_{41}BrO_2$; bei 150° entsteht Behensäure $C_{22}H_{40}O_2$. Beim Kochen mit Silberoxyd und Wasser werden Oxyerucasäure $C_{22}H_{40}O_3$ und Dioxybehensäure $C_{22}H_{38}O_4$ gebildet.

Salze: OTTO. — $Ba(C_{22}H_{41}BrO_2)_2$. Schmieriger Niederschlag. — PbA_2 . Pflaster-Niederschlag. Löst sich in viel heißem, absoluten Alkohol und scheidet sich daraus in kl Krystallen ab.

b. Aus Brassidinsäure und Brom (HAUSSKNECHT). — Krystallisiert aus Alk Schmelzp.: 54° . Natriumamalgam wirkt langsam ein und erzeugt Brassidinsäure. Koch alkoholische Kalilösung ist ohne Wirkung; erst bei $210-220^\circ$ wird Behenolsäure bildet.

2. Tribrombehensäure $C_{22}H_{39}Br_3O_2$. *Bildung.* Aus Bromerucasäure und 1 (HAUSSKNECHT). — Schmelzp.: $31-32^\circ$. Durch alkoholisches Kali wird leicht ein HBr abgespalten.

3. Tetrabrombehensäure $C_{22}H_{38}Br_4O_2$. *Bildung.* Aus Behenolsäure $C_{22}H_{40}O_2$ Brom (HAUSSKNECHT). — Krystallisiert aus Alkohol in Blättchen. Schmelzp.: $77-78^\circ$. Geht durch Natriumamalgam langsam in Erucasäure (?) über.

3. Jodirte Fettsäuren.

Diese Säuren können nicht durch direktes Jodiren der Fettsäuren gewonnen werden. Man erhält sie: 1) durch Anlagerung von HJ an ungesättigte Säure $C_nH_{2n-2}O_2 + HJ = C_nH_{2n-1}JO_2$; 2) aus mehratomigen Säuren durch Behandeln mit HJ (oder PJ_3): $C_nH_{2n-4}O_4 + HJ = C_nH_{2n-3}JO_4 + H_2O$; 3) die Ester der gebromten Säuren setzen sich mit K in KBr und Ester der jodirten Säuren. Durch Jodwasserstoffsäure wird in denselben Jod gegen Wasserstoff ausgetauscht (KEKULÉ, A. 131, 223). $C_nH_{2n-3}JO_2 + HJ = C_nH_{2n-2}JO_2 + J_2$. — Gegen Wasser verhalten sich die jodirten Säuren wie die gebromten.

1. Jodessigsäuren.

1. Monojodessigsäure $C_2H_3JO_2 = CH_2J.CO_2H$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Essigsäureanhydrid mit $(C_2H_3O)_2JCl$ (S. 216) auf 100° (SCHÜTZENBERGER, Z. 1868, 484). $(C_2H_3O)_2O + (C_2H_3O)_2JCl = C_2H_3JO_2 + C_2H_3OCl + C_2H_3O_2.CH_3 + CO_2$; durch Umlagern des jodessigsäuren Aethyls mit concentrirtem Barytwasser (PERKIN, DUPPA 112, 125). — *Darstellung.* Man kocht Essigsäureanhydrid mit Jod und Jodsäure (SCHÜTZENBERGER, Z. 1868, 484). — Rhombische Tafeln; Schmelzp.: 82° , zersetzt sich bei stärkerem Erhitzen.

Salze: PERKIN, DUPPA. — $Ba(C_2H_3JO_2)_2$. Krystalle, ziemlich löslich in Wasser. — PbA_2 . Vierseitige Prismen.

Aethylester $C_2H_5.C_2H_3JO_2$. *Darstellung.* Bromessigester oder Chloressigester (KEKULÉ) mit 3 Vol. Alkohol bleiben einige Stunden in der Wärme stehen (P., D.). — Siedep.: bis 180° (BUTLEROW, B. 5, 479). — Setzt sich mit Jodäthyl bei 230° in Essigäther Aethylenjodür um. $C_2H_3JO_2.C_2H_5 + C_2H_5J = C_2H_5O.C_2H_5 + C_2H_4J_2$ (ABOHN, KRAMPS, B. 13, 489). — Mit Methylsulfid entsteht Methylthioglykolsäureester, nur langsam in Thiodiglylsäureester übergeht. — I. $J.CH_2.CO_2.C_2H_5 + (CH_3)_2S = S(CH_3).CH_2.CO_2.C_2H_5 + CH_3J$, — und II. $S(CH_3).CH_2.CO_2.C_2H_5 + J.CH_2.CO_2.C_2H_5 = S(CH_3).CH_2.CO_2.C_2H_5 + CH_3J$ (LETTS, J. 1878, 685).

Amid $C_2H_3JO.NH_2$. *Bildung.* Man lässt eine alkoholische Lösung von O-acetamid einige Tage mit festem KJ stehen (MENSCHUTKIN, JERMOLAJEW, Z. 1871, 187). — Prismen (aus Wasser).

Aldehyd $CH_2J.CHO$ (GLINSKY, Z. 1868, 618). *Bildung.* Beim Kochen von O-acetaldehyd mit Jodkaliumlösung. — Bräunliche Flüssigkeit, nicht destillierbar. Zersetzt sich beim Erhitzen mit Wasser. Wird durch Salpetersäure zu Jodessigsäure oxydirt.

2. Dijodessigsäure $CHJ_2.CO_2H$ (PERKIN, DUPPA, A. 117, 351). Dibromessigsäure Aethyl setzt sich mit KJ und Alkohol in dijodessigsäures Aethyl $C_2H_5.C_2HJ_2O_2$ um. Dies ist eine gelbliche Flüssigkeit, welche durch Ammoniak rasch in Dijodacetamid $(C_2HJ_2O)NH_2$ umgewandelt wird. Dijodessigsäures Aethyl wird schon in der Kälte durch Kalkmilch verseift. — Die freie Säure bildet schwefelgelbe, in Wasser wenig lösliche Krystalle. — $Ba(C_2HJ_2O_2)_2$. Bläugelbe Rhomboëder, in Wasser mäßig löslich.

2. Jodpropionsäuren.

α -Jodpropionsäure $C_3H_5JO_2 = CH_3.CHJ.CO_2H$ (WICHELHAUS, A. 144, 145). *Bildung.* Aus Milchsäure und PJ_3 . — Dickes Oel, in Wasser kaum löslich.

Jodpropionsäure $\text{CH}_3\text{J}.\text{CH}_2.\text{CO}_2\text{H}$ (BEILSTEIN, A. 120, 226; 122, 366). *Bildung.* Glycerinsäure $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_4$ und PJ_2 ; aus Akrylsäure $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2$ und concentrirter Jodwasserstoffsäure bei 130° (WISLICKENUS, A. 166, 1). — *Darstellung.* 52 ccm wässriger Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,26) werden mit 100 g PJ_2 in kleinen Antheilen versetzt. Nach kurzer Zeit tritt eine heftige Reaktion ein, nach deren Verlauf man erhitzt, um eine zweite, noch heftigere Reaktion hervorzurufen. Das Produkt wird mit Ligroin oder CS_2 ausgeschüttelt (MEYER, A. 191, 284).

glänzende Krystallblätter, leicht löslich in heissem Wasser, sehr wenig in kaltem. Ist leicht löslich in Alkohol oder Aether. Schmelzp.: 82° . Silberlösung scheidet in der Kälte AgJ ab. HJ reducirt bei 180° zu Propionsäure, ebenso Natriumacetat (MOLDENHAUER, A. 131, 328). Zerfällt beim Destilliren mit Bleioxyd in HJ und Akrylsäure (BEILSTEIN). Beim Kochen mit viel Wasser werden Hydrakrylsäure und Akrylsäure gebildet; bei der Einwirkung von Silberoxyd entsteht Hydrakrylsäure $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_3$, und bei längerer Einwirkung Parakrylsäure $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2$.

Äthylester $\text{C}_2\text{H}_5.\text{C}_3\text{H}_4\text{JO}_2$. *Darstellung.* Durch Erwärmen von β -Jodpropionsäure mit Alkohol und wenig Schwefelsäure (LEWKOWITSCH, J. pr. [2] 20, 167). Das Behandeln der Säure mit Alkohol und Salzsäure (WICHELHAUS, B. 1, 25; WISLICKENUS, LIMPACH, A. 192, 129) liefert ein chlorhaltiges Produkt, indem gleichzeitig Jodäthyl auftritt. — Siedep.: $160\text{--}170^\circ$ (LEWKOWITSCH); 200° (WICHELHAUS).

Buttersäuren.

α -Jodbuttersäure $\text{C}_4\text{H}_7\text{JO}_2 = \text{CH}_3.\text{CH}_2.\text{CHJ}.\text{CO}_2\text{H}$. *Bildung.* Crotonsäure reagirt mit rauchender HJ bei 100° . Es entsteht vorwiegend α -Jodbuttersäure, wenig β -Säure (HEMILIAN, A. 174, 324). — Rhombische Krystalle. Schmelzp.: 110° (HEMILIAN, B. 9, 1194).

Äthylester $\text{C}_2\text{H}_5.\text{C}_4\text{H}_6\text{JO}_2$. *Bildung.* Beim Kochen von α -Brombuttersäureester mit Äthylalkohol (HEIL, B. 6, 29). — Schwachgelbliche Flüssigkeit, siedet unter geringer Reduktion bei $190\text{--}192^\circ$.

β -Jodbuttersäure $\text{CH}_3.\text{CHJ}.\text{CH}_2.\text{CO}_2\text{H}$ entsteht neben der α -Säure aus Crotonsäure mit HJ . — Flüssig (FITTIG).

Jodisobuttersäure $(\text{CH}_3)_2.\text{CJ}.\text{CO}_2\text{H}$ (?). *Bildung.* Aus Methakrylsäure und rauchender Jodwasserstoffsäure bei 0° (FITTIG, PAUL, A. 188, 58). — Krystallisirt aus CS_2 in Prismen, aus conc. HJ in grossen Prismen. Schmelzp.: 36° . In Wasser schwer löslich.

Valeriansäuren $\text{C}_5\text{H}_9\text{JO}_2$.

Hydrojodtiglinsäure $(\text{CH}_3.\text{CH}_2)_2.\text{CJ}(\text{CH}_3).\text{CO}_2\text{H}$ (?). *Bildung.* Aus Tiglinsäure $\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_2$ und bei 0° gesättigter Jodwasserstoffsäure in der Kälte (SCHMIDT, BERENDES, A. 115; B. 12, 255). — Krystallnadeln; wenig löslich in kaltem Wasser, mehr in heissem. Schmelzp.: $86,5^\circ$. Wird beim Kochen mit Wasser zersetzt. Geht beim Behandeln mit Zink und verdünnter Schwefelsäure in Methyläthyllessigsäure über. Zerfällt Silberlösung schon in der Kälte in HJ und Tiglinsäure.

Hydrojodangelikasäure. *Bildung.* Aus Angelikasäure. Angelikasäure versetzt man mit bei 0° gesättigter Jodwasserstoffsäure in der Kälte zu einer Säure $\text{C}_5\text{H}_9\text{JO}_2$, die in Prismen krystallisirt, bei 46° schmilzt und in Wasser viel leichter löslich ist als Hydrojodtiglinsäure $\text{C}_5\text{H}_9\text{JO}_2$. Gegen Wasserstoff und Silberlösung verhält sie sich aber wie Letztere. Neben Hydrojodangelikasäure bildet sich etwas Hydrojodtiglinsäure. Leitet man Angelikasäure mit Jodwasserstoffsäure vom spec. Gew. = 1,96, so wird neben der Säure $\text{C}_5\text{H}_9\text{JO}_2$ (Schmelzp.: 46°) eine erhebliche Menge der Säure $\text{C}_5\text{H}_9\text{JO}_2$ (Schmelzp.: $86,5^\circ$) gebildet (SCHMIDT, B. 12, 255).

Normalcapronsäure $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{JO}_2$.

Bildung. Beim Vermischen von 1 Vol. Hydrosorbinsäure mit $1\frac{1}{2}$ Vol. bei 0° gesättigter Jodwasserstoffsäure scheidet sich rasch die Säure $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{JO}_2$ ab (FITTIG, A. 200). Das Oel erstarrt nicht im Kältegemisch. Geht beim Behandeln mit Natriumamalgam in Normalcapronsäure über. Dieselbe Säure scheint bei der Einwirkung von HJ auf Sorbinsäure $\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_2$ zu entstehen.

Bromjodstearinsäure $\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{BrJ}.\text{O}_2$.

Bildung. Aus Jodstearidensäure $\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{JO}_2$ und Brom (CLAUS, B. 10, 1917).

4. Cyanfettsäuren.

Die cyanirten Säuren entstehen aus den gechlorten oder gebromten Säuren durch Umsetzung mit KCy. Nur das Anfangsglied, die Cyanameisensäure, wird auf eine besondere Art gewonnen. Beim Kochen mit Alkalien zerfallen die cyanirten Säuren in ein- und zweibasische Säuren $C_nH_{2n-2}O_4$. — $C_nH_{2n}.CN.CO_2H + 2H_2O = NH_3 + C_nH_{2n}(CO_2H)_2$

1. Cyanameisensäure (Cyankohlensäure) $C_2HNO_2 = CN.CO_2H$.

Nur die Ester dieser Säure existieren. Sie entstehen aus den Estern der Oxameisensäure durch Wasserentziehung. $NH_2.C_2O_2.O.CH_3 = CN.CO_2.CH_3 + H_2O$. (WEDDIGE, J. pr. 10, 193). Es sind Flüssigkeiten, welche sich direkt mit H_2S verbinden und durch Wasser in Alkohole, CO_2 und HCN zerfallen.

Methylester $CH_3.C_2NO_2$. Stechend ätherisch riechende Flüssigkeit. Siedep.: bis 101° .

Aethylester $C_2H_5.C_2NO_2$. *Darstellung.* Man destillirt gleiche Theile Oxameisensäure $NH_2.C_2O_2.O.C_2H_5$ und P_2O_5 . — Gleiche Moleküle Oxamethan und PCl_5 werden gemischt, die Reaktion durch sehr gelindes Erwärmen hervorgerufen und hierauf das doppelte Volumen Li_2O zugegeben. Der gefällte Niederschlag $CCl_2(NH_2).CO_2.C_2H_5$ wird gepresst, getrocknet und destillirt (WALLACH, A. 184, 12). — Siedep.: $115-116^\circ$; leichter als Wasser und darin unlöslich. Zerfällt langsam mit Wasser, rasch durch Alkalien, in Alkohol, CNH und CO_2 . In kalter concentrirter Salzsäure in Berührung tritt Zerlegung in NH_4Cl , $C_2H_5.OH$ und Oxalsäure ein. Ammoniak wirkt lebhaft ein nach der Gleichung: $C_2H_5.CN.CO_2 + 2NH_3 = NH_4.CN + CO(NH_2).OC_2H_5$ (Urethan). Ebenso verhalten sich organische Basen. Wenn der Ester mit trockenem Salzsäuregas gesättigt oder mit Brom versetzt und dann auf 100° erhitzt, so geht er in polymeren paracyanameisensauren Ester über. Die alkoholische Lösung des Esters wird durch Zink und wenig concentrirter Salzsäure in Amidoessigsäure $C_2H_5NO_2$ reducirt: $C_2H_5.CN.CO_2 + H_2O + H_2 = C_2H_5.OH + CH_3.CO_2H$ (WALLACH).

Isobutylester $C_4H_9.C_2NO_2$. Siedep.: 146° .

Cyanameisensäure-Amid $C_2N_2H_2O = (CN)_2.H_2O = CN.CO.NH_2$. *Bildung.* 98 procentige Essigsäure wird mit Cyangas gesättigt und dann einige Stunden auf 100° erwärmt. Nach mehrmonatlichem Stehen wird vom gebildeten Oxamid abfiltrirt und das Filtrat über Aetzkalk im Exsiccator verdunstet (BEKETOW, Z. 7, 99). — Tafeln, leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether. Schmelzp.: 60° . Zerfällt bei 120° in Blausäure und Cyansäure: $3C_2N_2H_2O = 3CNH + C_3N_3H_3O_3$. Geht durch concentrirte Salzsäure allmählich in Oxamid über. Zerfällt beim Kochen mit Silberlösung nach der Gleichung: $C_2N_2H_2O + AgNO_3 + H_2O = AgCN + NH_4NO_3 + CO_2$.

Paracyanameisensäure $(CN.CO_2H)_x$ (WEDDIGE). Der Aethylester dieser Säure entsteht, wenn cyanameisensaures Aethyl mit trockenem Salzsäuregas gesättigt und im Rohr einige Stunden auf 100° erhitzt wird.

Paracyanameisensaures Aethyl krystallisirt aus reinem Alkohol in kleinen Nadeln aus der salzsauren Flüssigkeit in sechsseitigen Prismen. Fast unlöslich in kaltem, löslich in heißem Alkohol, noch weniger in Aether oder Wasser. Schmelzp.: 165° . Destillirbar und nicht sublimirbar. Concentrirte Mineralsäuren oder kochende Alkohollösungen zerlegen den Ester in Alkohol, NH_3 und Oxalsäure.

Versetzt man den Ester mit Kalilauge in der Kälte, so entsteht das Kaliumsalz der Paracyanameisensäure. Die freie Säure kann daraus durch Salzsäure gewonnen werden. Sie bildet ein in kaltem Wasser sehr wenig lösliches Krystallpulver; zerlegt die Kohlensäure aus Carbonaten aus. Zerfällt beim Kochen mit Wasser in NH_3 und Oxalsäure. Schmilzt über 250° unter Zersetzung. — $(KC_2NO_2)_x$. Lange Nadeln; zerfällt beim Kochen mit Wasser. Seine Lösung giebt mit den meisten Metallsalzen Niederschläge. Das Silbersalz ist ein gelber Niederschlag, löslich in NH_3 und daraus durch HNO_3 fällbar.

Methylester $(CH_3.CN.CO_2)_x$. *Bildung.* Aus dem Silbersalz und CH_3J , oder aus cyanameisensaurem Methyl und Salzsäuregas. — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 154° .

Isobutylester $(C_4H_9.CN.CO_2)_x$. Kleine Nadeln. Schmelzp.: 158° .

Amid $[(CN.CO)NH_2]_x$. *Bildung.* Aus dem Aethylester und alkoholischem Ammoniak. — Amorphes, unlösliches Pulver. Zersetzt sich beim Erhitzen ohne zu schmelzen. Beim Kochen mit Alkalien oder Säuren zerfällt es in NH_3 und Oxalsäure.

Methylamid $[(CN.CO).NCH_3.H]_x$. *Bildung.* Aus dem Aethylester und alkoholischem Methylamin. — Nadeln, leicht löslich in heißem Wasser oder Alkohol. Schmilzt bei 150° unter Zersetzung.

2 Cyanessigsäure $\text{CH}_3(\text{CN}).\text{CO}_2\text{H}$.

Bildung. Chloressigester setzt sich beim Kochen mit Cyankaliumlösung um in KCl und Cyanessigester (KOLBE, MÜLLER, A. 131, 348, 350). — **Darstellung.** 250 g Chloressigester werden mit 300 g KCy und 1200 g H_2O so lange gekocht, bis der Geruch nach Chloressigester verschwunden ist. Die Lösung wird genau neutralisirt, im Wasserbade concentrirt, mit Schwefelsäure angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. Die rohe Säure wird in Wasser gelöst, mit PbCO_3 geschüttelt, das Filtrat mit H_2S behandelt und dann vorsichtig concentrirt (MAY, A. 143, 201). — Krystallisirt; Schmelzp.: 55° (HOFF, J. 1875, 528). Zerfällt beim Erhitzen in CO_2 und Acetonitril. Kalilauge wirkt erst beim Kochen zersetzend ein. Sie wirkt bei gelindem Erwärmen auf wässrige Cyanessigsäure ein und bildet CO_2 , HBr und Dibromacetonitril. $\text{CH}_3.\text{CN}.\text{CO}_2\text{H} + \text{Br}_2 = \text{CBr}_2.\text{CN}.\text{CO}_2\text{H} + \text{HBr} = \text{CBr}_2.\text{H}.\text{CN}.\text{CO}_2\text{H} + \text{HBr}$. Daneben entstehen CHBr_2 und NH_4Br (HOFF, B. 7, 1383 und 1571). Nach Zink und Schwefelsäure zerfällt Cyanessigsäure in Essigsäure und Blausäure, oder in NH_3 und Ameisensäure (WHEELER, Z. 1867, 60).

Salze: MEYER. Die Salze sind meist in Wasser leicht löslich. $\text{KC}_3\text{H}_3\text{NO}_2$. Zerfließlich. — bei 100° . Krystallisirt schwer. — $\text{ZnA}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ (über Schwefelsäure getrocknet). Unlösliche Krystalle. — $\text{HgA}_2.2\text{HgO}$. Amorphes Pulver, erhalten durch Fällen des Ammoniums mit $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$. — $\text{PbA}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Spießige Krystalle. — CuA_2 . Kleine grüne Nadeln; in Wasser weniger löslich als die anderen Salze. — AgA . Gelber leicht zersetzlicher Niederschlag.

Aethylester $\text{C}_2\text{H}_5.\text{C}_2\text{H}_3\text{N}_2\text{O}_2$. Siedep.: 207° (HOFF).

Chlorid $\text{CH}_3(\text{CN}).\text{COCl}$. **Bildung.** Aus Cyanessigsäure und PCl_5 (MULDER, Bl. 533).

Bromid $\text{CH}_3(\text{CN}).\text{COBr}$. **Bildung.** Entsteht, neben dem isomeren Bromessigsäureamid, aus gebromtem Bromacetyl und AgCy bei 100° (HÜBNER, A. 131, 66). — Schwerer löslich in Aether (oder CHCl_3) als die isomere Verbindung. Nadeln, dem regulären System angehörig. Zerfällt mit Wasser in HBr und Cyanessigsäure.

Amid $\text{CH}_3(\text{CN}).\text{CONH}_2$. **Bildung.** Aus dem Aethylester und NH_3 (HOFF). — Krystalle; Schmelzp.: 105° .

Aldehyd $\text{CH}_3(\text{CN}).\text{CHO} + \text{CH}_2\text{Cl}.\text{CHO}$. (Siehe S. 260.)

Bromcyanessigsäure $\text{CHBrCN}.\text{CO}_2\text{H}$. **Bildung.** Beim Kochen von Dibromessigsäure mit alkoholischem KCy (PETRIEW, Z. 10, 160). — Flüssig. Geht beim Kochen mit Aetzkali in Tartronsäure $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ über.

Cyanpropionsäure $\text{C}_3\text{H}_5\text{NO}_2 + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} = \text{C}_3\text{H}_4(\text{CN}).\text{CO}_2\text{H} + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$.

Bildung. Bei der Oxydation von Wolläther durch alkalische Kaliumpermanganatlösung (ASKLYN, COOPER, Phil. Mag. [1879] [5] 7, 356). — **Darstellung.** Man erhitzt 100 g Wolläther mit 300 g KHO und 1 Liter Wasser im Wasserbade, fügt zur erhaltenen Lösung 1 Liter Wasser und dann allmählich 400 g KMnO_4 hinzu. Man filtrirt, neutralisirt das Filtrat mit H_2SO_4 und verdunstet zur Abscheidung von K_2SO_4 . Aus dem Filtrat vom Kaliumsulfat fällt man durch wenig Alkohol Kaliumoxalat. Nun wird zum Syrup verdunstet, 20 g Schwefelsäure vorher mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt und dann (500 ccm) Alkohol zugegeben. Die alkoholische Lösung der freien Säure übersättigt man schwach mit Baryt, lässt zur Trockne, nimmt den Rückstand in Wasser auf und fällt das Baryumsalz durch Zugabe eines gleichen Volumens Alkohol (84%) aus. — Amorph, gelb, erweicht bei 100° , bei 140° wasserfrei. Zersetzt sich oberhalb 140° . Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Wird von Chamäleonlösung nur langsam angegriffen. Zerfällt beim Glühen mit Aetzkali in Oxalsäure und Aethylamin. $\text{C}_3\text{H}_5\text{NO}_2 + 2\text{KHO} = \text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$. Wirkt stark sauer. Die Salze sind meist löslich in Wasser, aber unlöslich in Alkohol. $\text{KC}_3\text{H}_5\text{NO}_2 + 5\text{H}_2\text{O}$. Fest, durchsichtig. Hält bei 190° noch $1\text{H}_2\text{O}$ zurück. $\text{MgA}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$. — $\text{CaA} + 2\text{H}_2\text{O}$ (bei 100°). Sehr leicht löslich in Wasser, wird aus der wässrigen Lösung durch ein gleiches Volumen Alkohol (84%) gefällt. — $\text{BaA}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ (bei 100°). Farbloses Pulver. Verliert bei $160-170^\circ$ $1\text{H}_2\text{O}$. Sehr leicht löslich in Wasser. 1 Thl. löst sich in 6 Thln. Alkohol (40%). — $\text{Ba}(\text{C}_3\text{H}_5\text{NO}_2)_2.3\text{H}_2\text{O}$ (bei 115°). **Bildung.** Beim Fällen des neutralen Baryumsalzes mit Barythydrat und Alkohol (84%). — $\text{PbA}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (bei 100°). Über Niederschlag. — $\text{AgA} + \frac{1}{4}\text{H}_2\text{O}$ (bei 100°). Niederschlag. — $2\text{AgA}.\text{AgOH} + \text{H}_2\text{O}$ (bei 100°). Durch Fällen des basischen Baryumsalzes mit AgNO_3 .

Perchlorcyanpropionsäure (?) (Chlorazosuccensäure) $\text{CCl}_3(\text{CN}).\text{CCl}_2.\text{CO}_2\text{H}$ (?). **Bildung.** Aus Perchlorbernsteinsäureester und Ammoniakgas (MALAGUTI, A. ch. [3], 72). — Vierseitige Säulen; Schmelzp.: 200° . Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, nicht in Wasser. Starke Säure. — Das Ammoniumsalz zersetzt sich bei 100° unter Abscheidung von CO_2 und NH_4Cl . Es hinterbleibt das Amid $\text{C}_2\text{Cl}_3(\text{CN}).\text{CO}.\text{NH}_2$.

Dasselbe krystallisirt in Nadeln. Schmilzt bei 86—87°. Löst sich sehr wenig in kaltem Wasser und sehr leicht in Alkohol und Aether. Entwickelt bei Kochen Ammoniak.

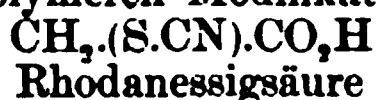
4. Cyanbuttersäure $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CN})\text{CO}_2\text{H}$.

Der Aethylester der normalen α -Cyanbuttersäure wird aus α -Brombuttersäureester, Alkohol und $\text{HgCy}_2 \cdot 2\text{KCy}$ bei 130° erhalten (MARKOWNIKOW, A. 182, 183). — Flüssig; siedet bei 208,4—209,4° (cor.) fast unzersetzt. Spec. Gew. = 1,009 bei 20°. Zerfällt mit Salzsäure bei 100° in NH_4Cl , $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ und Isopyroweinsäure.

Bromcyanbuttersäure $\text{C}_4\text{H}_7\text{Br}(\text{CN})\text{O}_2 = \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CBr}(\text{CN})\text{CO}_2\text{H}$ (?). *Bildung.* Der Aethylester der zweifachgebromten Buttersäure wird mit wässrigem Cyankalium kocht. Man säuert mit Salzsäure an, verdunstet im Wasserbade und schüttelt mit Aether aus (WERIGO, EGHIS, Ж. 7, 143). — Erstarrt über Schwefelsäure krystallinisch. Beim Kochen mit Kali in eine Säure $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_5$ über.

5. Rhodanfettsäuren.

Die Ester der gechlorten Fettsäuren setzen sich leicht mit Rhodankalium um (HENRY). Da die Rhodangruppe CNS sich entweder mittelst des Schwefels oder des Stickstoffs an den Kohlenstoff anlagern kann, so sind zwei Reihen isomerer Säuren möglich, abgesehen von polymeren Modifikationen (vergl. Senföle).



1. Rhodanameisensäure $\text{S}(\text{CN})\text{CO}_2\text{H}$.

Rhodanameisenester-Alkoholat $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NSO}_2(\text{CNS.CO}_2\text{C}_2\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} - \text{NH} \begin{smallmatrix} \text{CS.O} \\ \text{CO}_2\text{H} \end{smallmatrix})$

Darstellung. Aequivalente Mengen NH_4CNS und Chlorameisenester werden mit dem gleichen Gewicht absoluten Alkohols zusammengebracht. Nach beendeter Reaktion wird der Alkohol abdestillirt, das Filtrat mit Wasser gefällt und der Niederschlag aus Alkohol umkrystallisirt (DRELLER, J. p. [2] 10, 118; vergl. HENRY, J. p. [2] 9, 464). — Prismatische Krystalle, unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol. Schmelzp.: 43—44°. Nicht unzersetzt flüchtig bei der Destillation tritt Schwefeläthyl auf. Zerfällt mit Kalilauge (oder NH_3) in K_2CO_3 und Alkohol. Die alkoholische Lösung des Esters reagirt deutlich sauer. Setzt man dieselbe mit verdünntem, alkoholischem Kali, so fällt ein Niederschlag $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{KNSO}_2$ aus, welcher aus Alkohol in mikroskopischen Blättchen krystallisirt. Das Kalisalz ist in Wasser äußerst löslich, schwer löslich in siedendem Alkohol. Aus der wässrigen Lösung fällen Säuren den unveränderten Ester $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NSO}_2$.

2. Rhodanessigsäure $\text{C}_3\text{H}_5\text{NSO}_2 = \text{CH}_2(\text{S.CN})\text{CO}_2\text{H}$.

Bildung. Aus chloressigsauren Salzen und Rhodankalium entstehen Salze der Rhodanessigsäure (CLAESON, B. 10, 1347). — Die freie Säure erhält man durch Ausschütteln einer mit verdünnter H_2SO_4 versetzten Lösung ihrer Salze in der Kälte mit Aether. Sie ist ein dickflüssiges Öl, das bei gelindem Erwärmen in eine feste, harthäutige Form übergeht. Letztere ist in siedendem Wasser schwer löslich und krystallisiert daraus in Nadeln. — Rhodanessigsäure nimmt äußerst leicht Wasser auf und geht in Carbaminthioglykolsäure $\text{C}_3\text{H}_5\text{NSO}_2$ über. Beim Versetzen ihrer Alkalisalze mit Silber- oder Kupferlösung entstehen thioglykolsaure Salze. $\text{C}_3\text{H}_5\text{NSO}_2\text{Na} + 2\text{Ag} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2\text{SAg}_2 + \text{NaNO}_3 + \text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{CO}_2$. Mit Kupferlösung entsteht nach einiger Zeit ein schwarzer Niederschlag von schwarzem, thioglykolsaurem Kupferoxydul $(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2\text{S})_2(\text{Cu})_2$ (charakt.). — $\text{Na.C}_3\text{H}_5\text{NSO}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Viereckige Prismen. $\text{K.A.} + \text{H}_2\text{O}$. Große dünne rhombische Tafeln. In Wasser etwas leichter löslich als das Natriumsalz. Löslich in siedendem Alkohol. — $\text{Ca.A.} + 2\text{H}_2\text{O}$. Tafeln. — Ba.A. . Krystallisirt bei niedriger Temperatur mit $4\text{H}_2\text{O}$ in schiefwinkligen Tafeln, bei höherer mit $1\text{H}_2\text{O}$ in langen eckigen Prismen. — $\text{Mn.A.} + 2\text{H}_2\text{O}$. Tafeln.

Aethylester $\text{C}_3\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5\text{NSO}_2$. *Bildung.* Durch 12stündiges Kochen von Chloressigester mit Rhodankalium und absolutem Alkohol (HEINTZ, A. 136, 223). Der Alkohol wird abdestillirt, der Rückstand mit Aether ausgezogen und die ätherische Lösung verdunstet. Das Zurückbleibende destillirt man im Vacuum, wo bei 180—200° Rhodanessigsäureester übergeht, zurück bleibt der polymere Pseudorhodanessigester. — Er siedet nicht unzersetzt bei 220°; spec. Gew. = 1,174 (H.); Siedep.: 225° (C.). Destilliren mit Phosphorsäure erhält man Thioglykolsäure $\text{CH}_2(\text{SH})\text{CO}_2\text{H}$ und Thioglykolsäureester $\text{CH}_2(\text{SH})\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ (Siedep.: 156—158°). Beim Kochen mit verdünnter

säure entsteht Carbaminthioglykolsäure, mit concentrirter Salzsäure aber Senfölessig-
säure. Beim Erhitzen des Esters mit C_2H_5J oder C_2H_5Br auf 120° bildet sich Rhodan-
säure und Jod- oder Bromessigsäure.

Pseudorhodanessigester $(CH_3(SCN).CO_2C_2H_5)_x$. In kochendem Wasser kaum lös-
lich. Nadeln. Löslich in Alkohol. Schmelzp.: $80,5^\circ$. Sublimirt. Wird von kochender
Säure oder Salzsäure nicht angegriffen. Beim Kochen mit alkoholischem Kali ent-
steht das Salz einer in mikroskopischen Nadeln krystallisirenden Säure.

Isoamylester $C_8H_{17}.C_2H_5NSO_2$. Siedet fast unzersetzt bei 255° (CLAESSON).

amid $C_8H_{17}NSO.NH_2$. *Bildung.* Aus dem Ester und conc. NH_3 . — In Wasser
und Alkohol schwer löslich, lange Nadeln (CLAESSON).

senfölessigsäure $C_8H_{17}NSO_2 = CO \begin{smallmatrix} S.CH_3 \\ \backslash \\ NH.CO \end{smallmatrix}$ (LIEBERMANN, LANGE, B. 12, 1594).

sg. Beim Kochen von Thiohydantoin mit Salzsäure (VOLHARD, J. pr. [2] 9, 6):

$C_8H_{17}O + HCl + H_2O = CS.N.CH_3.CO_2H + NH_4Cl$. — Beim Kochen von Rhodan-

ammoniumester (besonders des Isoamylesters, CLAESSON) mit rauchender Salzsäure (HEINTZ).

senfölessigsäure Tafeln. Schmelzp.: $125-126^\circ$ (CL.), 128° (H.). In heißem Wasser äußerst
löslich, schwer in kaltem. Sublimirt. Sehr schwache Säure: ihre Salze werden
beiläufig schon durch Wasser zersetzt. Durch Salze schwerer Metalle wird die Säure
nicht so leicht, wie die isomere Rhodanessigsäure, in Thioglykolsäure, CO_2 und NH_3
zersetzt. — $Ba(C_8H_{17}NSO_2)_2 + H_2O$. Viereckige Prismen, in kaltem Wasser schwer löslich. —
Barium- und Quecksilbersalz sind unlöslich.

Rhodaninsäure $C_8H_{17}NS_2O = CS \begin{smallmatrix} S.CH_3 \\ \backslash \\ NH.CO \end{smallmatrix}$ (LIEBERMANN, LANGE, B. 12, 1594).

sg. Beim Erwärmen einer wässrigen Lösung (1:2) von 1 Mol. Chloressigsäure mit
Rhodanammonium (NENCKI, J. pr. [2] 16, 1). $(NH_4.CNS)_2 + C_2H_5ClO_2 + H_2O =$
 $S_2O + 3NH_3 + CO_2 + HCl$. Gelbe, sechseckige Prismen und Tafeln, sehr wenig
in kaltem Wasser, leichter in heißem. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

saure. Schmilzt nicht ohne Zersetzung bei $168-170^\circ$. Fällt die Lösungen der
in Metalle, verbindet sich aber nicht mit Ammoniak. Wird durch fixe Alkalien
erhitzen leicht zersetzt. Schwache Oxydationsmittel erzeugen Farbstoffe (Rhoda-
nin u. a.). — $Cu(C_8H_{17}NS_2O)_2 + H_2O$. Gelbgrüner amorpher Niederschlag. Aus seiner
in heißer verdünnter Salzsäure krystallisiren goldgelbe Nadeln von $(C_8H_{17}NS_2O)_2.CuCl$.

Rhodaninroth $C_8H_{17}N_3S_2O_2$. *Bildung.* Beim Versetzen einer siedend heißen Rho-
daninlösung mit Eisenchlorid fällt ein braunrother Niederschlag aus, den man über
Säure trocknet. Alkohol (von 90%) entzieht demselben das Rhodaninroth; zurück
bleibt ein brauner, schwefelärmerer Farbstoff. Das Rhodaninroth ist ein braunrothes
in heißem Wasser sehr wenig löslich, leichter in Alkalien, mit rother Farbe.

6. Nitrofettsäuren.

Die direkte Nitrirung der Fettsäuren soll nur bei den höheren Homologen (Isovale-
rinsäure, Stearinsäure) möglich sein. Nach neueren Versuchen von LEWKOWITZSCH (J.
O., 161) entstehen bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Capron- und Stearinsäure
Nitroderivate. Nitrosäuren erhält man nur aus gewissen halogensubstituirten Fett-
säuren mit Silbernitrit und bei einigen (complicirten) Oxydationen mit Salpetersäure (siehe
Capronsäure). Die bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Ketone gebildeten
Nitroderivate sind nicht Nitrosäuren, sondern Dinitrocarbure $C_nH_{2n-1}(NO_2)_2$ (CHANCEL,
503). — Von Nitrosoderivaten ist zur Zeit nur die Nitrosopropionsäure bekannt.

Nitroessigsäure $CH_3(NO_2).CO_2H$.

Existirt nicht im freien Zustande. Bei der Einwirkung von Kaliumnitrit auf Chlor-
essigsäure entstehen nur die Zersetzungsprodukte der Nitroessigsäure: $CH_3Cl.CO_2K +$
 $= CH_3(NO_2).CO_2H + KCl$ und $CH_3(NO_2).CO_2H = CH_3(NO_2) + CO_2$.

Nitroessigsäureäthylester $CH_3(NO_2).CO_2C_2H_5$. *Bildung.* Aus Bromessigester
und Silbernitrit (FORCBAND, Bl. 31, 536). — Flüssig. Siedet nicht ganz unzersetzt bei
 12° . Spec. Gew. = 1,133 bei 0° . Geht beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure
in Essigsäure über.

Nitroessigsäure $C(NO_2)_3H_2.CN$. Die freie Säure existirt nicht, sondern nur ihre Salze.
Die Säure verhält sich wie eine zweibasische Säure: sie bildet neutrale, saure und
salzartige. Neutrale Salze der Alkalien z. B. $C(NO_2)_3K_2N$ existiren jedoch nicht: bei

der Darstellung derselben tritt sofort totale Umlagerung ein. Der Ausgangspunkt knallsauren Salze ist das Knallquecksilber $C_2(NO_2)HgN$, das zum Füllen der Zündhütchen, Dynamitpatronen u. s. w. eine ausgedehnte Anwendung findet.

Darstellung des Knallquecksilbers. 3 Thle. Quecksilber werden in 36 Thln. Salzsäure (1,345) in einem grossen Kolben kalt gelöst. Die Lösung des Quecksilbers wird in 177 Weingeist (90—92°) und diese Mischung wieder zurück in den grossen Kolben gegossen. nach einiger Zeit eintretende stürmische Reaktion mässigt man durch Zugießen von 177 Weingeist. Das ausgeschiedene Knallquecksilber wird aus heissem Wasser umkrystallisirt (LIEBIG, A. 95, 284). Zur Reinigung kann man auch das Knallquecksilber in KCy lösen und die Lösung durch eine verdünnte Säure fällen (STEINER, B. 9, 787).

Krystallisirt aus Alkohol in mikroskopischen Oktaëdern, aus Wasser in Nadeln der Formel $C_2N_2HgO_2 + \frac{1}{2}H_2O$ (SCHISCHKOW, A. 97, 54). Sehr wenig in kaltem Wasser löslich, leichter in heissem. Explodirt durch Erhitzen, Reiben oder Schlagen und beim Uebergiessen mit concentrirter Schwefelsäure. Kalilauge scheidet beim Kochen Quecksilbersilberoxyd ab. Beim Kochen mit Wasser und Zink oder Kupfer wird Quecksilber gelöst und Knallzink oder Knallkupfer gebildet. Chlor zu unter Wasser befindlichem Knallquecksilber geleitet, erzeugt $CNCl$, $HgCl_2$ und Chlorpikrin (KEKULÉ, A. 101, 206); Brom erhält man Dibromnitroacetonitril (KEKULÉ, A. 105, 281). Beim Kochen mit NH_4Cl oder $NaCl$ entsteht fulminursaures Salz. Zerfällt durch Schwefelwasserstoff (und Wasser) nach der Gleichung: $C_2N_2HgO_2 + 2H_2S = NH_4.CNS + HgS + CO_2$ (KEKULÉ). Leitet man trocknen Schwefelwasserstoff zu unter Aether befindlichem Knallquecksilber, so entstehen HgS , das Amid der Nitrothioessigsäure $CH_3(NO_2).CSNH_2$ und das Oxalsäure- und $NH_4.CNS$ (STEINER). Knallkupfer in Gegenwart von NH_3 mit HCl behandelt, liefert Harnstoff und Rhodanammonium (GLADSTONE, A. 66, 1). Ammoniak bei 30—35° 4 Thle. Knallquecksilber; bei 60—70° tritt Zerlegung in HgO , Harn Guanidin und Fulmitriguanurat ein. Beim Erhitzen mit NH_3 auf 70° in Röhren entsteht daneben Fulmitetraguanurat. Alkoholisches Ammoniak bildet bei 80° im Rohr fulminursaures Salz und Ammoniumcarbonat (STEINER, B. 8, 520, 1177; 9, 781).

Verbindungen des Knallquecksilbers (STEINER, B. 9, 786). $C_2HgN_2O_2.KCN$. Nadeln, sehr leicht löslich in kaltem Wasser. Zersetzt sich beim Erwärmen in Wasser. Verdünnte Mineralsäuren fällen freies Knallquecksilber. — $C_2HgN_2O_2.KCN$ kaltem Wasser schwer lösliche Blättchen. Wird beim Umkrystallisiren aus heissem Wasser zum Theil in seine Componenten zerlegt. — $2C_2HgN_2O_2.KJ$. Blättchen; in Wasser unlöslich (SCHISCHKOW).

Anwendungen des Knallquecksilbers. Die Sprengkraft des Knallquecksilbers ist viel bedeutender als jene des Pulvers, obgleich Letzteres bei der Explosion ein viel grösseres Volumen an Gasen entwickelt. Knallquecksilber schleudert Geschosse bis 30 mal höher, als ein gleiches Gewicht Pulver. 1 Pfund Knallquecksilber genügt zum Füllen von 40 000 bis 57 000 Zündhütchen. Dasselbe wird zu diesem Zweck in feuchtem Zustande mit Pulver oder Salpeter (oder Salpeter und Schwefel) vermischt, gekörnt, gesiebt und durch Maschinen in die Zündhütchen eingefüllt. Durch ein darauf gepresstes Kupferblättchen wird der Zündsatz im Hütchen festgehalten; oder man bedeckt die Zündmasse mit einer Lösung von Mastix in Terpentinöl.

Knallsilber $C_2Ag_2N_2O_2$. *Darstellung.* 1 Thl. Silber wird in 10 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,36) gelöst und die Lösung in 20 Thln. Weingeist (85—90%) gegossen. Kleine Nadeln, löslich in 36 Thln. kochendem Wasser (LIEBIG, Berz. Jahresb. 4, 1830), wenig in kaltem, leicht in Ammoniak. Noch explosiver als das Quecksilbersalz. Beim Kochen mit Chloralkalien wird nur die Hälfte des Silbers als $AgCl$ gefällt, Salzsäure fällt je nach Menge alles Silber unter totaler Zerlegung des Knallsäuremoleküls (GAY-LUSSAC, LIEBIG, A. 10, [2] 25, 285). — $C_2AgKN_2O_2$. *Darstellung.* Durch Kochen von Knallsilber mit (1 Mol.) KCN . — Weisse längliche Blätter, löslich in 8 Thln. kochendem Wasser (LIEBIG). — $C_2AgNaN_2O_2$. Kleine Blättchen. — $C_2AgHN_2O_2$ fällt aus der wässrigen Lösung des Silberkaliumdoppelsalzes auf Zusatz von concentrirter Salpetersäure pulverig nieder (LIEBIG).

Knallzink $C_2ZnN_2O_2$. *Darstellung.* 1 Thl. Knallquecksilber, 2 Thle. Zink und Wasser bleiben in der Kälte stehen. — Rhombische Tafeln; (E. DAVY, Berz. Jahresb. 12, 1836). — $C_2ZnN_2O_2.C_2BaN_2O_2$. *Bildung.* Aus Knallzink und Barytwasser. — Schwefelsäure zerlegt das Baryt aus, und in Lösung bleibt saures Knallzink ($C_2HN_2O_2$)Zn, das sich mit Metalloxyden zu Doppelsalzen vereinigt (DAVY; FEHLING, A. 27, 130).

Fulminursäure $C_2H_3N_3O_3$ (LIEBIG, A. 95, 282; SCHISCHKOW, A. 97, 53; 101, 1837). *Bildung.* Beim Kochen von Knallquecksilber mit Chlor (oder Jod-)alkalien; beim Erhitzen von Knallquecksilber mit alkoholischem Ammoniak in Röhren auf 80° (STEINER, B. 9, 781). Bei der Einwirkung von KCl oder KJ auf Knallsilber entsteht kein fulminursaures Salz (SCHISCHKOW).

Die freie Fulminursäure erhält man aus dem Blei- oder Silbersalze mit H_2S , als undeutlich krystallinische in Wasser und Alkohol lösliche Masse. Aus Alkohol krystallisiert sie in kleinen Prismen. Sie verpufft bei 145° , zerlegt kohlen saure Salze und zersetzt sich beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren in NH_3 , CO_2 u. a. Körper. Kalk bildet Chlorpikrin; mit Brom erhält man Dibromnitroacetonitril (KEKULÉ). Glühen mit Natronkalk entweichen nur $\frac{2}{3}$ des Stickstoffs als NH_3 . Schwefelsäure zerlegt Acetonitril, Salpeterschwefelsäure: Trinitroacetonitril. Einbasische Säure.

Ammoniaksalz $\text{NH}_4\text{C}_3\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_3$. *Darstellung*: 60–75 g feuchtes Knallquecksilber werden 20–800 ccm H_2O und 60 ccm einer kalt gesättigten Salmiaklösung gekocht. Man fällt mit Ammoniak aus, filtriert und dampft ein (LIEBIG). — Monokline Prismen, in kaltem Wasser etwas löslicher als das Kaliumsalz, unlöslich in Alkohol. — $\text{KC}_3\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_3$. *Darstellung*: konzentrierte kochende Lösung von 1 Thl. KCl werden allmählich 2 Thle. feuchtes Knallquecksilber eingetragen. Man filtriert kochend heiß und zerlegt den beim Erkalten sich abscheidenden Niederschlag durch H_2S (SCHISCHKOW). — Monokline Säulen, löslich in 10 Thln. Wasser. Unlöslich in Alkohol. Verpufft erst über 225° . — $\text{Ba}(\text{C}_3\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. kleine Prismen (L.) — Cuprammoniumsalz (charakteristisch) $\text{Cu}(\text{C}_3\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_3)_2 \cdot 4\text{NH}_3$. Bildet sich beim Kochen von Fulminursäure mit ammoniakalischer Kupferlösung. — Dunkelblaue Prismen schwer löslich in Ammoniak, fast unlöslich in Wasser. — $\text{Ag} \cdot \text{C}_3\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_3$. Lange seidenglänzende Nadeln. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in (L.).

Äthylester. *Darstellung*. Aus dem Kaliumsalz, Alkohol und HCl (SCHISCHKOW). — unzersetzt siedende Flüssigkeit.

Nitroacetonitril $\text{CH}_3(\text{NO}_2)_2\text{CN}$ (Isomer mit Knallsäure). (STEINER, B. 9, 782). Beim Erhitzen von fulminursau rem Ammoniak mit 5–6 Thln. Schwefelsäure entweicht leicht NH_3 . Nitroacetonitril, das krystallisiert, etwas über 40° schmilzt, in Wasser ölig löslich bildet und sich leicht in Alkohol löst. — Bleibt das Gemenge von fulminursau rem Ammoniak und H_2SO_4 längere Zeit stehen, so wird durch Wasser ein (polymeres) Nitroacetonitril gefällt. Dasselbe ist unlöslich in kaltem Wasser, Alkohol oder Aether, löslich in kochendem Wasser. Es wird von concentrirter Schwefelsäure oder Salpetersäure leicht gelöst. Reagirt sauer, schmilzt bei 216° unter Zersetzung. Zerfällt beim Erhitzen mit Baryt unter Entwicklung von NH_3 und CO_2 . Einbasische Säure. Aus der wässrigen Lösung fällt Quecksilbernitrat flockiges $\text{Hg}(\text{C}_3\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_3)_2$ (bei 100°).

Dinitroacetonitril $\text{CH}(\text{NO}_2)_2\text{CN}$ (SCHISCHKOW, A. 101, 215; 119, 249; SCHISCHKOW, A. 104, 250). *Bildung*. Bei der Reduktion einer ätherischen Lösung von Nitroacetonitril mit trockenem H_2S entsteht das Ammoniaksalz des Dinitroacetonitrils: $\text{C}(\text{NO}_2)_2\text{CN} + 4\text{H}_2\text{S} = \text{CH}(\text{NO}_2)_2\text{CN} \cdot \text{NH}_3 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{S}_4$. Durch Vermischen mit Schwefelsäure und Ausschütteln mit Aether erhält man das freie Dinitroacetonitril als einen Syrup, aus welchem sich nach und nach wasserhaltige Tafeln ausscheiden. Durch rauchende Salpetersäure geht es in Trinitroacetonitril über. — Verbindet sich leicht mit Basen. — $\text{CH}(\text{NO}_2)_2\text{CN} \cdot \text{NH}_3$. Nadeln. Löst sich sehr leicht in Wasser, weniger in Alkohol. Es löst bei Kochhitze Silberoxyd und liefert Krystalle $\text{C}(\text{AgNO}_2)_2\text{CN} \cdot \text{NH}_3$, die in Wasser wenig löslich sind. — $\text{CK}(\text{NO}_2)_2\text{CN}$ und $\text{C}(\text{AgNO}_2)_2\text{CN}$ krystallisiren.

Trinitroacetonitril $\text{C}(\text{NO}_2)_3\text{CN}$ (SCHISCHKOW, A. ch. [3] 49, 310). *Darstellung*: rauchende Salpetersäure wird in eine kalte Mischung gleicher Volume Schwefelsäure und rauchende Salpetersäure eingetragen. $\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_3 + 2\text{HNO}_3 = \text{C}_3(\text{NO}_2)_3\text{N} + \text{CO}_2 + \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$. — Gelbe Masse, sehr flüchtig. Schmelzp.: $41,5^\circ$, explodirt bei raschem Erhitzen auf 220° . Wird durch Wasser, Alkohol und Alkalien zersetzt. Löst sich unverändert in Aether. Erhitzen mit Wasser entsteht Nitroformammoniak und CO_2 : $\text{C}(\text{NO}_2)_3\text{CN} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{CH}(\text{NO}_2)_2\text{NH}_2 + \text{CO}_2$. — Aus einer ammoniakalischen Lösung von Trinitroacetonitril fällt Silbernitrat $\text{C}_3\text{H}_{14}\text{N}_{10}\text{Ag}_2\text{O}_{13} = \text{C}(\text{NO}_2)_3\text{CN} \cdot \text{Ag}_2\text{O} \cdot 2\text{NH}_3 + 2\text{NH}_4\text{NO}_3$, das aus heißem Wasser in gelben Nadeln krystallisiert.

Dibromnitroacetonitril $\text{C}_2\text{Br}_2\text{N}_3\text{O}_3 = \text{C}(\text{Br})(\text{NO}_2)_2\text{CN}$ (KEKULÉ, A. 105, 281). *Darstellung*: Brom wird zu unter Wasser befindlichem Knallquecksilber gegossen und dann destillirt. Krystallisiert aus Alkohol oder Aether, worin es leicht löslich ist. Unlöslich in Wasser. Schmelzp.: 70° ; siedet nicht unzersetzt, kann aber mit Wasserdämpfen unzersetzt verdampfen werden.

Diäthylnitroacetonitril $\text{C}_2\text{J}_2\text{N}_3\text{O}_3 = \text{C}(\text{J}_2)(\text{NO}_2)_2\text{CN}$ (SELL, BIEDERMANN, B. 5, 89). *Darstellung*: Knallquecksilber wird mit Aether übergossen und Jod hinzugefügt. — Krystallisiert aus Aether in monoklinen Prismen. Schmilzt bei 86° unter geringer Zersetzung. Leicht löslich in Aether, Benzol u. s. w. Mit Zinn und Salzsäure entstehen Blausäure und Methylamin.

Fulmitriguanurat $C_6H_{11}N_9O_3$ (STEINER, B. 8, 522; 9, 784). *Bildung.* Beim hitzen von Knallquecksilber mit Ammoniak auf 70° im zugeschmolzenen Rohr, n Guanidin, Harnstoff und Fulmitetraguanurat. — Lange Nadeln, leicht löslich in warm Wasser, schwer in kaltem, unlöslich in Alkohol. Zerfällt mit verdünnter Salzsäure 150° vollständig in CO_2 und NH_3 . Alkoholisches Ammoniak erzeugt bei 120° CO_2 Guanidin. Concentrirte Schwefelsäure liefert Nitroacetonitril. Reagirt neutral, verhält sich aber mit Metalloxyden — $C_6H_9Ag_2N_9O_3$.

Fulmitetraguanurat (STEINER) $C_7H_{13}N_{11}O_3 = C_6H_{11}N_9O_3 + CN.NH_2$. *Bildung.* Aus Knallquecksilber und wässrigem Ammoniak bei $60-70^\circ$. Wird die ammoniakalische Lösung (vom Hg und HgO) abfiltrirt und verdunstet, so scheidet sich zunächst ein Quecksilbersalz ab, aus dem durch H_2S amorphes Fulmitetraguanurat gewonnen wird. Das Filtrat vom Quecksilbersalz wird weiter verdunstet und dann mit HCl schwach gesäuert, wobei in kleinen Nadeln krystallisirtes Fulmitetraguanurat erhalten wird. Dasselbe verhält sich gegen alkoholisches Ammoniak und Schwefelsäure wie Fulmitriguanurat.

2. Nitropropionsäure $C_3H_5NO_4 = C_3H_4(NO_2).CO_2H$.

Bildung. Bei der Oxydation von Butyron mit Salpetersäure (CHANCEL, A. 32, 64, 331). Ist nach CHANCEL (Bl. 31, 503) Dinitropropan $CH_3.CH_2.CH(NO_2)_2$. — *Darstellung:* 10–20 g Butyron werden in einer geräumigen Retorte mit ebenso viel concentrirter Salpetersäure erwärmt (KURTZ; A. 161, 208). — Schweres gelbes Oel, in Wasser unlöslich; löslich in Alkohol.

$K.C_3H_4NO_4 + H_2O$. Seidenglänzende Krystalle, leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. Detonirt durch den Schlag, verpufft beim Erhitzen (KURTZ). — Das Ammoniumsalz krystallisirt. Das Silbersalz explodirt bei 100° ; beim Kochen mit Wasser entsteht ein Silberoxyd.

β -Nitropropionsäure $CH_3(NO_2).CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Beim Schütteln einer gekühlten, wässrigen Lösung von β -Jodpropionsäure mit Silbernitrit (LEWKOWITSCH, [2] 20, 169). — Kleine Schuppen (aus Chloroform). Schmelzp.: $66-67^\circ$. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether; leicht in warmem Chloroform, sehr wenig in Ligroin. Geht durch Reduktion mit Zinnchlorür in β -Amidopropionsäure über. Die Salze sind in Wasser leicht löslich, aber wenig beständig und gehen leicht in amorphe, unlösliche Modifikationen über.

Aethylester $C_2H_5.C_3H_4NO_4$. *Bildung.* Aus β -Jodpropionsäureester und Silbernitrit (LEWKOWITSCH). — Aetherisch riechende Flüssigkeit. Siedep.: $161-165^\circ$.

Tribromdinitropropionsäure $C_3HBr_3N_2O_6 = CBr_3.C(NO_2)_2.CO_2H$ (BENEDICT, 184, 255). *Bildung.* Bei der Oxydation von Tribromphloroglucin mit Salpetersäure. *Darstellung.* 5 g Tribromphloroglucin werden mit 30 ccm HNO_3 (spec. Gew. = 1,4) eingegossen. Nach 12 Stunden werden die ausgeschiedenen Krystalle abfiltrirt und mit Salpetersäure gewaschen. — Schuppig-blättrige Krystalle. In kaltem Wasser und in Säuren unlöslich in Alkohol und Aether zerfließlich. Zersetzt sich mit Wasser schon in der Kälte, schnell beim Kochen in Oxalsäure, Brompikrin und N_2O (?). Natriumamalgam und Blausäure, Oxalsäure und Methylamin. Die Salze sind höchst unbeständig.

α -Nitrosopropionsäure $C_3H_5NO_3 = CH_3.CH(NO).CO_2H$. *Bildung.* Bei dreitägigem Stehen von α -Nitrosopropionsäureester mit überschüssigem Kali in der Kälte (M. ZÜBLIN, B. 11, 694). Die Lösung wird mit Salpetersäure genau neutralisirt und mit $AgNO_3$ gefällt (GUTKNECHT, B. 13, 1117). — Kleine Krystallkörner. Nicht schmelzbar und nicht flüchtig. Zersetzt sich bei 177° unter heftiger Gasentwicklung. Giebt mit Phenol und Schwefelsäure keine Farbenreaktion. Löst sich in Alkalien farblos und setzt kohlensaure Salze. Sehr schwer löslich in Aether, leicht in Wasser und Alkohol. Wird von alkalischer Chamäleonlösung zu Aethylnitrosäure $CH_3.CH(NO)(NO_2)$ oxydirt. Mit Zinn und Salzsäure erhält man Alanin $CH_3.CH(NH_2).CO_2H$. — $K.C_3H_4NO_3$ + H_2O . Blätter (G.) Hinterlässt bei 110° fast reine Pottasche. — BaA_2 . Prismatische Körner, in Wasser nicht leicht löslich (G.) — CuA_2 (bei 110°). Blaugrüne Krusten (G.) — AgA . Weißes Pulver, in Wasser unlösliches Pulver.

Aethylester $C_2H_5.C_3H_4NO_3$. *Bildung.* Beim Behandeln von Methylacetessigester mit alkoholischem Kali und salpetriger Säure. $C_2H_5O.C(NO)CH_2.CO_2.C_2H_5 + H_2$ $C_2H_5O.OH + CH_3.CH(NO).CO_2.C_2H_5$. — *Darstellung.* Man löst 2 Thle. Kali in 3 Thle. Wasser, giebt ziemlich viel Alkohol und dann 5 Thle. Methylacetessigester hinzu. Nun wird mit Wasser verdünnt, $5\frac{1}{2}$ Thle. Kaliumnitrit (55procentiges) in wässriger Lösung hinzugefügt. Die Mischung wird mit Schwefelsäure angesäuert und wieder mit Kali alkalisch gemacht. Durch Ausschütteln mit Aether wird der unangegriffen gebliebene Methylacetessigester entfernt. Bleibt die Flüssigkeit 2–3 Tage stehen, so enthält sie nitrosopropionsaures Kalium, wird aber sofort mit Schwefelsäure angesäuert, so zieht Aether den Nitrosopropionsäureester aus. — Lange Prismen oder Nadeln.

melzp.: 94°; siedet unter geringer Zersetzung bei 233° (cor.). Giebt mit Phenol und concentrirter H_2SO_4 keine Farbenreaktion. Leicht löslich in Alkohol, Aether. Beim Erhitzen mit verdünnter Kalilauge entsteht α -Nitrosopropionsäure.

nitrovaleriansäure $C_5H_9NO_4 = C_4H_8(NO_2).CO_2H$.

Bildung. Bei der Oxydation von Capron mit concentrirter Salpetersäure (BRAZIER, LETH, A. 75, 262; SCHMIDT, B. 5, 602); bei anhaltendem Kochen von Isovalerian- mit concentrirter Salpetersäure (DESSAIGNES, A. 79, 374). — Rhombische Tafeln, löslich in siedendem Wasser, wenig in kaltem. Sublimirbar. — Das Silbersalz $AgNO_3$ ist ein leichter Niederschlag, der aus siedendem Wasser in feinen Prismen krystallisiert. — Das Bleisalz krystallisiert in dünnen Prismen, das Calciumsalz in Nadeln.

nitrocaprönsäuren.

nitrocaprönsäure $C_6H_{11}NO_4 = (CH_3)_2C(CO_2H).CH(NO_2).CH_3$ (?) (KULLHEM, A. 15). **Bildung.** Durch Reduktion einer alkoholischen Lösung von Dinitrocapon- mit Natriumamalgam. $C_6H_{10}(NO_2)_2O_2 + 8H = C_6H_{11}NO_4 + NH_3 + 2H_2O$. — Kleine, spitze Prismen; leicht löslich in Wasser und Alkohol. Schmelzp.: 111,5° (KACHLER, B. 159). Schmelzp.: 115–116°. Verflüchtigt sich schon unter 100°. Zerfällt mit verdünnter Salzsäure in Methylisopropylketon, CO_2 und Hydroxylamin. $C_6H_{11}NO_4 + H_2O = C_4H_9O + CO_2 + NH_3O$. Versetzt man die Lösung des Kaliumsalzes mit KNO_3 und mit verdünnter H_2SO_4 , so färbt sich die Flüssigkeit blau. Schüttelt man jetzt mit $FeCl_3$, so färbt sich dieser tiefblau. (Empfindliche Reaction; Unterschied von Dinitrocapon- säure.) — $NaC_6H_{10}NO_4 + 3H_2O$. Lange Prismen. — $BaC_6H_{10}NO_4 + 3H_2O$. Tafeln. $CaC_6H_{10}NO_4$. **Bildung.** Beim Kochen der Säure mit überschüssigem, gesättigten Barytwasser. — Das Salz besteht aus feinen Nadeln bestehend. Verpufft über 120° oder beim Benetzen mit Vitriolöl. Es wird beim Erhitzen mit Barytwasser im Rohr auf 90° nur langsam zersetzt (KACHLER). — $CaC_6H_{10}NO_4$. Lange Nadeln.

nitrocaprönsäure $C_6H_{10}N_2O_6 = (CH_3)_2C(CO_2H).C(NO_2)_2.CH_3$ (?) (KULLHEM, A. 31; KACHLER, A. 191, 144 u. 155). **Bildung.** Bei anhaltendem Kochen von Campher mit Salpetersäure. — **Darstellung.** Die Mutterlauge von der Darstellung der Camphersäure — 10 Tage lang mit concentrirter Salpetersäure gekocht und die ausgeschiedenen Krystalle mehrmals umkrystallisiert. — Feine Blätter (aus Wasser), monokline Krystalle (aus Wein- oder Weingeist). Wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem, leicht löslich in Alkohol. Verflüchtigt sich bei 140°, schmilzt bei 215° unter Zersetzung. Das Ammoniaksalz giebt mit Natriumacetat einen im Ueberschuss des Fällungsmittels leicht löslichen, bläulichen Niederschlag (Trennung von Camphersäure). — Natriumamalgam reducirt zu Mononitrocapon- und Ammoniak. Zinn und Salzsäure reduciren zu Methylisopropylketon, NH_3 und Hydroxylamin. $C_6H_{10}N_2O_6 + 10H = C_4H_9O + NH_3 + CO_2 + NH_3O + 2H_2O$. Erhitzen mit Kalilauge (spec. Gew. = 1,2) im Rohr auf 90° entstehen Mononitrocapon- säure, Methylisopropylketon, CO_2 und salpetrige Säure. Ebenso wirkt Barythydrat. Ammoniumsalz ist selbst bei 150° ohne Wirkung.

$CaC_6H_8N_2O_6$. Monokline Krystalle. — $NaA + 4H_2O$. Schiefe rhombische Tafeln. — CaA_2O_6 . Feine Nadeln. — $BaA_2 + 5H_2O$. Prismen (KULLHEM; krystallisiert im Exsiccator über CaO KACHLER). — AgA . Vier- und achtseitige quadratische Tafeln. Schwer löslich in Wasser, leichter in heißem Wasser.

nitrocaprölsäure $C_7H_{13}NO_4 = C_6H_{12}(NO_2).CO_2H$.

Bildung. Durch Kochen (zwei Monate lang) der nicht flüchtigen Säuren des Cocos- öls mit 3 Thln. concentrirter Salpetersäure (WIRZ, A. 104, 289). — Röthlichgelbes Oel; spec. Gew. = 1,063 bei 18°. Sehr wenig löslich in Wasser, löslich in Alkohol und con- centrirter Salpetersäure.

$C_7H_{13}NO_4$. Gelblich-grüne Masse.

nitrocaprölester $C_7H_{13}C_2H_5NO_4$. Gelbes Oel; spec. Gew. = 1,061 bei 18°.

nitrocaprönsäure $C_{10}H_{17}NO_4 = C_9H_{16}(NO_2).CO_2H$.

Bildung. Neben Nitrocaprölsäure bei der Oxydation der Fettsäuren des Cocosöls mit Salpetersäure (WIRZ).

nitrostearinsäure $C_{18}H_{33}NO_4 = C_{17}H_{32}(NO_2).CO_2H$.

Bildung. Beim Nitriren von Stearinsäure (CHAMPION, PELLET, B. 24, 449). — **Dar- stellung.** Feingepulverte Stearinsäure wird in einen großen Ueberschuss von kaltgehaltener Salpetersäure (1 Thl. rauchende HNO_3 , 2 Thle. H_2SO_4 von 66° B. eingetragen. Nach Erhitzen wird mit Wasser gefällt und der Niederschlag aus Alkohol umkrystallisiert. — Nach

LEWKOWITSCH (*J. pr.* [2] 20, 161) entsteht bei dieser Reaktion keine Nitrostearinsäure, sondern Oxalsäure und Korksäure (?).

8. Nitroarachinsäure $C_{20}H_{39}(NO_2)O_2$.

Bildung. Durch Zusammenmischen von Arachinsäure mit Salpeter und Schwefelsäure (TASSINARI, *B.* 11, 2031). — Schmelzp.: 70° . Wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in Aether. Wird von Zinnchlorür zu Amidoarachinsäure reducirt.

7. Amidosäuren $C_nH_{2n}(NH_2).CO_2H$.

Die Vertretung des Wasserstoffs in den Säuren durch Amid gelingt durch Behandeln der substituirten Fettsäuren mit Ammoniak. $CH_2Cl.CO_2H + NH_3 = CH_2(NH_2).CO_2H + HCl$. Am besten wendet man die Ester der Säuren an, weil bei den freien Säuren andere Umsetzungen erfolgen: $2CH_2Cl.CO_2H + NH_3 = NH(CH_2.CO_2H)_2 + HCl$ u. s. w.

Eine zweite allgemeine Bildungsweise der Amidosäuren beruht auf der Einwirkung von Salzsäure, bei Siedehitze, auf ein Gemenge von Aldehydammoniak und Blausäure: $CH_3CHO.NH_3 + CNH + H_2O + HCl = CH_3.CH(OH)NH_2.CNH + H_2O + HCl = CH_3.CH(NH_2)CN + HCl + 2H_2O = CH_3.CH(NH_2).CO_2H + NH_4Cl$. — Die Amidosäuren verhalten sich neutral, verbinden sich aber direkt mit Basen, Säuren und Salzen. Beim Behandeln mit salpetriger Säure gehen sie in Oxysäuren über. $CH_2(NH_2).CO_2H + HNO_2 + H_2O = CH_2(OH).CO_2H + NH_4NO_2$. Beim Glühen mit Baryt zerfallen sie in CO_2 und Ammoniak. $CH_2(NH_2).CO_2H = CO_2 + CH_3.NH_2$. Beim Erhitzen im Salzsäurestrome wird Wasser entzogen und ein Anhydrimid gebildet. $CH_3.CH(NH_2).CO_2H = H_2O + CH_3.CH(NH_2).CO$

Der Wasserstoff der Amidgruppe kann durch Alkohol- oder Säureradikale vertreten werden. Derivate der ersten Kategorie erhält man bei der Einwirkung von Alkoholen auf substituirte Fettsäuren. $CH_2Cl.CO_2H + CH_3.NH_2 = CH_2(N.CH_3.H).CO_2H + HCl$. Die Einführung eines Säureradikals gelingt durch Behandeln der Amidosäuren mit Säurechloriden oder durch Behandeln der substituirten Fettsäuren mit Ammoniak (s. oben).

Reaktionen der Amidosäuren (HOFMEISTER, *A.* 189, 6). Mit wenig Eisenchlorid entsteht eine blutrothe Färbung; mit $CuSO_4$ oder $CuCl_2$ eine blaue Färbung. $Hg_2(NO_3)_2$ wird in der Kälte langsam, rascher beim Erwärmen reducirt. Mit $HgCl_2$ entsteht, erst nach dem Zusatz von Soda, ein Niederschlag. — Bei Gegenwart von Natriumcarbonat lösen Amidosäuren $\frac{1}{2}$ Mol. CuO . Es entstehen leicht lösliche Doppelsalze, in denen der Wasserstoff der NH_2 -Gruppe durch Cu vertreten ist.

1. Amidoameisensäure $NH_2.CO_2H$ ist identisch mit Carbaminsäure (s. d.)

2. Amidoessigsäure (Glycin, Glycocol, Leimsüss). $C_2H_5NO_2 = CH_2(NH_2).CO_2H$

Vorkommen. Im Muskelgewebe der Muschel *Pecten irradians* (CHITTENDEN, *A.* 178, 27).

Bildung. Beim Kochen von Leim mit Baryt oder verdünnter Schwefelsäure (BRACONNOT, *A. ch.* [2] 13, 114); beim Kochen von Hippursäure (DESSAIGNES, *A.* 58, 322) oder Kocholsäure (STRECKER, *A.* 65, 130) mit Salzsäure. Beim Einleiten von Cyan in kochende Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,96) (EMMERLING, *B.* 6, 1351). $CN.CN + 5H_2 = 2H_2O = CH_2(NH_2).CO_2H + NH_4J + 4J$. — Bei der Reduktion von Cyanameisensäureester mit Zink und Salzsäure in alkoholischer Lösung (WALLACH, *A.* 184, 13). $CN.CO_2R + H_4 + H_2O = CH_2(NH_2).CO_2H + C_2H_5.OH$. Bei der Einwirkung von HJ auf Hydantoinsäure. — Aus Bromessigsäure und Ammoniak (PERKIN, *DEPT.* 108, 12). — *Darstellung.* Man kocht 1 Thl. Hippursäure mit 4 Thln. rauchender Salzsäure, nach dem Erkalten die Benzoësäure ab, kocht Letztere noch einmal mit Salzsäure, dunstet die salzsauren Lösungen und erhitzt den Rückstand, so lange noch HCl und Benzoesäure entweichen. Man löst in Wasser, entfernt die Salzsäure durch Ag_2O und das gelöste Silber durch H_2S (KRAFT, HARTMANN, *A.* 133, 100). — Monokline Krystalle, löslich in 4,3 Thln. Wasser (HORSFORD), löslich in 930 Thln. Weingeist (spec. Gew. = 0,828) (MULLER). Unlöslich in absolutem Alkohol. Schmilzt bei $170-178^\circ$ unter Zersetzung. Schmeckt süß. Gibt mit $FeCl_3$ eine tiefrothe Färbung (ENGEL, *Fr.* 15, 344).

Salze: HORSFORD, *A.* 60, 1; DESSAIGNES, *A.* 82, 235. — $Zn(C_2H_4NO_2)_2 + H_2O$. (D.). — $GdA_2 + H_2O$ (D.). — $HgA_2 + H_2O$. Kleine Krystalle (D.). — $PbA_2 + H_2O$. Fein (H.). — $CuA_2 + H_2O$. Blaue Nadeln. Man kocht Glycin mit $Cu(OH)_2$ und fällt die Lösung mit Weingeist (H.). Löst sich in Alkalien. — AgA . Glycineinlösung wird kochend mit Ag_2O gesättigt und das Filtrat über Schwefelsäure verdunstet. — Durch Fällen der Lösung mit Weingeist erhält man $3AgC_2H_4NO_2.C_2H_4NO_2$ (KRAFT, HARTMANN). — PdA_2 . Hellgelbliche, lange Nadeln, kaltem Wasser schwer löslich (DRECHSEL, *J. pr.* [2] 20, 475). — $HCl.C_2H_4NO_2$. Zerfällt

metabische Krystalle (SCHABUS, *J.* 1854, 676). Wenig löslich in absolutem Alkohol (H.).
 In der alkoholischen Lösung fällt beim Einleiten von NH_3 das Salz $\text{HCl} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ nieder (KRAUT, HARTMANN). Dasselbe bildet rhombische Säulen (H.). — $\text{KCl} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ (H.). — $\text{Ba} \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$. Rhombische Prismen (H.). — $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2 \cdot \text{HCl} \cdot \text{PtCl}_5$. Orangefarbene Prismen (CARLERS, *J.* 193, 89). — $\text{HNO}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$. Monokline Tafeln oder Nadeln (H.). — $\text{HNO}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ (D.). — $\text{KNO}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$. Nadeln (BOUSSINGAULT, *J.* 39, 310). — $\text{CuNO}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. Blaue Nadeln (BOUSSINGAULT). — $\text{AgNO}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$. Nadeln (H.; BOUSSINGAULT). — $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$. Dünne Prismen oder Tafeln; löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol (H.). — $\text{KHSO}_4 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$. Prismen (H.). — Acetat $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Krystalle (H.). — Oxalat $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_4 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$. Krystalle (H.).

Aethylester $\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_2\text{CO}_2$. *Bildung*. Aus Glycin, $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ und absolutem Alkohol bei 115–120° (SCHILLING, *J.* 127, 97); aus Glycin, Jodmethyl und absolutem Alkohol auf 115–120°, insofern zunächst eine Umsetzung $\text{CH}_3\text{J} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{J} + \text{CH}_3\text{OH}$ erfolgt (KRAUT, *J.* 177, 267). Aus Glycinsilber und $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ entsteht kein Methylglycinester; die Reaktion verläuft vielmehr nach der Gleichung: $3\text{AgC}_2\text{H}_4\text{NO}_2 + 4\text{C}_2\text{H}_5\text{J} \rightarrow \text{CH}_3[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 + 3\text{AgJ} + 2\text{CH}_3(\text{NH}_2)\text{CO}_2\text{H}$ (KRAUT, *J.* 182, 22). Es erklärt sich dies aus dem Umstande, dass der Glycinester nur bei Gegenwart von Säuren beständig ist; aus den Verbindungen mit Mineralsäuren abgeschieden, aber sofort in Glycin und Alkohol zerfällt. — $\text{HJ} \cdot \text{NH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$. Rhombische Krystalle, in Wasser sehr leicht löslich. Reagiert sauer. Zerfällt mit Ag_2O in AgJ , Glycin und Alkohol. — $\text{HCl} \cdot \text{NH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$. *Bildung*. Aus dem HJ-Salz und AgCl . Nadeln; Schmelzpt. 137°.

Amid $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2\text{O} = \text{NH}_2\text{CH}_2\text{CO} \cdot \text{NH}_2$. Bildet sich in kleiner Menge beim Erhitzen von Glycin mit alkoholischem Ammoniak auf 155–165° (HEINTZ, *J.* 150, 67); aus Chloräthylester und alkoholischem Ammoniak, neben den Amiden der Di- und Triglykolamid-reihe (HEINTZ, *J.* 148, 190). — *Darstellung*. 1 Vol. Chloräthylester bleibt mit 8 Vol. concentriertem alkoholischen Ammoniak einige Tage in der Kälte stehen und wird dann 24 Stunden auf 60–70° erhitzt. Die vom Salmiak abfiltrirte Flüssigkeit wird über Schwefelsäure verestert, der Rückstand in wenig Wasser gelöst, mit salzsäurehaltigem, alkoholischen PtCl_5 versetzt und gefällt. Durch wenig lauwarmes Wasser wird die Glycinamidverbindung ausgezogen (HEINTZ, *J.* 148, 190). — Glycinamid wird aus dem salzsauren Salz mit Ag_2O erhalten. Es ist fest, in Wasser äußerst leicht löslich, reagiert stark alkalisch und verbindet sich leicht mit Säuren, sogar mit Kohlensäure. Zerfällt beim Kochen mit Wasser, langsam schon in der Kälte, in NH_3 und Glycin. — $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2\text{O} \cdot \text{HCl}$. *Darstellung*. Aus dem Doppel-salz und Salmiak. Monokline Nadeln, in Wasser sehr leicht löslich, wenig in Alkohol. — $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2\text{O} \cdot \text{HCl} \cdot \text{PtCl}_5$. Klinorhombische Prismen, in Wasser leicht löslich, unlöslich in starkem Alkohol.

Methylglycin (Sarkosin) $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2 = \text{N}(\text{CH}_3)\text{H} \cdot \text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$. *Bildung*. Beim Kochen von Kreatin (LIEBIG, *J.* 62, 310) oder Caffein (ROSENGARTEN, STRECKER, *J.* 157, 1) mit H_2O . Aus Chloräthylester und concentrirtem wässrigen Methylamin bei 120–130° (VILHAARD, *J.* 123, 261). Rhombische Säulen, äußerst löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, von schwach süßlichem Geschmack. Schmilzt über 100°. Geht, innerlich eingenommen, größtentheils unverändert in den Harn über (BAUMANN, MERING, *B.* 567; E. SALKOWSKI, *H.* 1, 107). — $\text{Cu} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. Blau-rhombische Krystalle (ST.). — $\text{HCl} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$. Krystallisirt aus Alkohol in Nadeln. — $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2 \cdot \text{HCl} \cdot \text{PtCl}_5 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Gelbe Oktaeder (L.). — $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2 \cdot \text{HCl} \cdot \text{AuCl}_3$. Gelbe Nadeln, wenig löslich in kaltem Wasser (R.). St. — $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Vierseitige Tafeln, in Wasser sehr leicht löslich, bei 120–122 Thln. kochendem Weingeist L. — $\text{ZnCl}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$. Löslich in 2000 Thln. kochendem absoluten Alkohol, sehr leicht in Wasser (BUDINSKY, *J.* 18, 7, 195).

Nitrososarkosin $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2\text{O} = \text{N}(\text{CH}_3)\text{NO} \cdot \text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ (SCHUTZEN, *Z.* 1867, 616). *Darstellung*. Salpetrige Säure wird durch eine heiße wässrige Sarkosinlösung geleitet und an mit Aether ausgeschüttelt. Dicke Flüssigkeit. — $\text{Cu} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2\text{O} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Lange blaue Nadeln, leicht löslich in Wasser, wenig in Alkohol.

Trimethylglycin (Betain, Oxycarnin) $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2 = \text{N}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$. *Vorkommen*. Im Saft der Runkelrübe (Beta vulgaris) und daher auch in der Fenchelwurzel (SCHEIBLER, *B.* 3, 156). Der Saft aus reifen Rüben liefert Betain aus reifen Fenchelwurzeln. Dasselbe ist nicht frei oder als Salz in der Wurzel enthalten, sondern bildet erst aus einer complexeren Substanz durch Behandeln mit Salzsäure oder Kochen (LIEBIG, LIEBRICH, *B.* 3, 161). *Bildung*. Bei der Oxydation von Pflanzurin $\text{H} \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ oder aus Trimethylamin und Chloräthylester (LIEBRICH, *B.* 12, 12). Aus Glycin, 3 Mol. Jodmethyl, Aetzkali und Holzgeist (GROSS, *B.* 8, 100). Aus Jodmethyl und Jodmethyl wird Betainmethylester erhalten: $3\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Ag} + 3\text{CH}_3\text{J} + \text{JN}(\text{CH}_3)_3 \rightarrow \text{N}(\text{CH}_3)_3\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3 + 2\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H} + 3\text{AgJ}$ (KRAUT, *J.* 182, 180). — 70°.

stellung. Frisch gepresster Rübensaft wird mit Bleiessig ausgefällt, das Filtrat durch H₂ entbleit und dann mit phosphorwolframsaurem Natrium gefällt. Nach 8—10 Tagen wird Niederschlag abfiltrirt, mit Kalkmilch zerlegt, die Lösung mit CO₂ gesättigt, abgedampft und Rückstand mit Alkohol ausgezogen. Melasse wird erst mit 2 Vol. Wasser verdünnt und ebenso behandelt (SCHEIBLER, B. 2, 292). — Verdünnte Melasse wird 12 Stunden mit Baryt kocht, die Lösung mit CO₂ gesättigt und eingedampft. Der Rückstand wird mit Alkohol ausgezogen, die Lösung concentrirt und mit alkoholischem Chlorzink gefällt. Der Niederschlag mit Baryt zerlegt und die Lösung genau mit H₂SO₄ ausgefällt. Beim Abdunsten krystall salzsaures Betaïn (LIEBREICH, B. 3, 161). — Die Elutionslauge der Melasse wird mit H₂SO₄ neutralisirt, zum dicken Syrup concentrirt und durch Alkohol und die theoretische Menge H₂ ausgefällt. Das Filtrat vom Niederschlage der Sulfate wird auf dem Wasserbade eingedampft mit absolutem Alkohol ausgezogen und in die alkoholische Lösung HCl-Gas eingeleitet. Es salzsaures Betaïn heraus (FRÜHLING, SCHULZ, B. 10, 1070). — Betaïn krystallisirt aus Alkohol in grossen Krystallen. Aus der alkoholischen Lösung wird es durch Aether in Flocken gefällt. Verliert bei 100° oder über Schwefelsäure 1 Mol. Wasser. Die wasserfreie Base ist also ein Anhydrid $N(CH_3)_3 \left\langle \begin{smallmatrix} CO_2 \\ CH \end{smallmatrix} \right\rangle O$. Betaïn zerfliesst an der Luft. Eine 25° gesättigte Lösung hat ein spec. Gew. = 1,1177 und hält 61,8% Betaïn (SCHULZ, B. 10, 293). — Chromsäure und Jodwasserstoff sind ohne Einwirkung. Beim Schmelzen Aetzkali tritt Trimethylamin auf. Einsäurige Base. — $C_5H_{11}NO_2 \cdot HCl$. Monokline Tablette, leicht löslich in Wasser. — $(C_5H_{11}NO_2 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4 + 4H_2O$. Federförmige Krystalle (LIEBREICH, B. 3, 161). — $C_5H_{11}NO_2 \cdot HCl \cdot AuCl_3$. Dünne Nadeln oder Blättchen, schwer löslich in kaltem Wasser (LIEBREICH, B. 3, 161). — $C_5H_{11}NO_2 \cdot ZnCl_2$. Mikroskopische Krystalle (LIEBREICH, B. 2, 167). — $C_5H_{11}NO_2 \cdot HJ$. Wird durch Fällen mit einer Lösung von Jod in Jodwasserstoff in braunen Nadeln erhalten (GRIESS).

Trimethylglycinmethylesterjodür $J \cdot N(CH_3)_3 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *Bildung.* Glycinsilber und Jodmethyl (KRAUT, A. 182, 180).

Muscarin (isomer mit Betaïn). $CH(OH) \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$. *Vorkommen.* Neben Cholin im Fliegenschwamm (SCHMIEDEBERG, KOPPE, J. 1870, 875). — *Bildung.* Beim Oxydiren von Cholin $C_5H_{11}NO_2$ oder besser dessen Platindoppelsalzes mit concentrirter Salpetersäure (SCHMIEDEBERG, HARNACK, J. 1876, 804). — *Darstellung.* durch Fällen mit Bleiessig und Ammoniak u. s. w. gereinigte alkoholische Auszug des Fliegenschwammes wird mit Kaliumquecksilberjodid oder mit Kaliumwismuthjodid gefällt. Man kocht die freien Basen an Salzsäure und bringt die Hydrochloride auf Papier. Das Muscarinsalz zerfliesst und wird vom Papier eingezogen (HARNACK, J. 1876, 803). — *Zerfliefsliche, alkalisch reagirende Krystalle, löslich in Alkohol. Energisch wirkendes narkotisches Gift.* $(C_5H_{11}NO_2 \cdot Cl)_2 \cdot PtCl_4 + 2H_2O$. Schwer löslich. — $C_5H_{11}NO_2 \cdot Cl \cdot AuCl_3$. Ist in Wasser schwer löslich als das Cholin-doppelsalz (H.).

Aethylglycin $C_4H_9NO_2 = N(C_2H_5)H \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (HEINTZ, A. 129, 35; 132, 1). *Bildung.* Beim Kochen von Chloressigsäure mit überschüssigem wässrigen Aethylamin neben Aethyldiglykolamidsäure. — *Darstellung.* Man sättigt Aethylamin zur Hälfte Chloressigsäure, kocht 12 Stunden lang, verdampft mit $Pb(OH)_2$ zur Trockne und kocht den Rückstand mit Wasser aus. In Lösung geht Aethylglycin, zurück bleibt äthyldiglykolamidsäure. Die Lösung wird verdunstet, der Rückstand mit absolutem Alkohol ausgezogen und durch das gelöste Blei gefällt. Man sättigt die Lösung kochend mit $Cu(OH)_2$, dampft ein und mit Aetheralkohol. — Aethylglycin krystallisirt in zerfliefslichen Blättern. Schmilzt 160° unter Zersetzung. — $Cu \cdot C_4H_9NO_2)_2 + 4H_2O$. Blaue, schief-rhombische Prismen, leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol. — $C_4H_9NO_2 \cdot HCl$. Rhombische Tafeln, leicht löslich in Wasser. Schmelzp.: gegen 180°. Sublimirt langsam bei 200°. — $(C_4H_9NO_2 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4 + 6H_2O$. Orangerothe, schiefe rhombische Prismen. Sehr leicht in Wasser löslich, weniger in Alkohol. — $C_4H_9NO_2 \cdot 2HgCl_2$. Rhombische Prismen, ziemlich löslich in siedendem Wasser. Aus der salzsauren Lösung erhält man die amorphe Verbindung $(C_4H_9NO_2 \cdot HCl)_2 + xH_2O$, sehr löslich in Wasser oder Alkohol.

Diäthylglycin $C_6H_{13}NO_2 = (C_2H_5)_2N \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (HEINTZ, A. 140, 217). *Bildung.* Aus Diäthylamin und Chloressigsäure, wie Aethylglycin. — *Zerfliefsliche Rhomben in Alkohol sehr leicht löslich, verflüchtigt sich schon unter 100°.* — $Cu \cdot C_6H_{13}NO_2)_2 + 4H_2O$. Tiefblaue Prismen, in Wasser und Alkohol leicht löslich (HEINTZ, A. 145, 222). — $(C_6H_{13}NO_2 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4 + H_2O$. Orangerothe Krystalle, in Wasser äusserst leicht löslich, schmilzt etwas über 100°.

Aethylester $C_6H_{13}NO_2 = (C_2H_5)_2N \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (KRAUT, A. 182, 176). *Bildung.* Aus Glycinsilber (50 Thle.) und (28 Thle.) Jodäthyl. — Flüssig; Siedep.: 177° (spec. Gew. = 0,919 bei 15°). Wird beim Kochen mit Salzsäure nicht zersetzt.

äthyl bei 100° in das Jodür des Triäthylglycinäthylesters über. — $(C_4H_{17}NO_2)_2$. Kurze, monokline Prismen.

Triäthylglycin $C_8H_{17}NO_2 = (C_2H_5)_3N \cdot \frac{CH_2}{CO} > O$. *Bildung.* Aus Triäthylamin und Essigsäure (HOFMANN, J. 1862, 333). — *Darstellung.* Triäthylamin (2 Mol.) und Chloroessigester werden 12 Stunden lang auf 70—80° erhitzt, hierauf der Röhreninhalt fasser und dann mit Baryt gekocht. Der gelöste Baryt wird durch H_2SO_4 ausgefällt. salzsaures Triäthylglycin, aus welchem durch Ag_2O , die freie Base dargestellt werden (H. A. 177, 201). — Sehr zerfließliche, krystallinische Masse. Siedet unter 7 mm und Abscheidung von Triäthylamin bei 210—220°. Wird von kochender Salzsäure nicht angegriffen. — Das salzsaure Salz wird durch Kochen mit Alkalien nicht zerlegt. $(C_8H_{17}NO_2 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4 + 2H_2O$. Monokline Prismen (KRAUT, A. 182, 175). — $HCl \cdot AuCl_3$ (H.). — $(C_8H_{17}NO_2)_2 \cdot HJ$. In Wasser äußerst löslich. — $C_8H_{17}NO_2 \cdot HNO_3$. In Wasser sehr leicht löslich.

Chlorür des Aethylesters $ClN(C_2H_5)_3 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ ist das unmittelbare Product der Einwirkung von Triäthylamin auf Chloroessigester (HOFMANN). Es ist eine fester, aus deren Lösung $PtCl_4$ das schwer lösliche, in Rhomboëdern krystallinische Salz $(C_{10}H_{22}NO_2 \cdot Cl)_2 \cdot PtCl_4$ fällt. Durch H_2S erhält man hieraus das Chlorid $C_{10}H_{22}NO_2 \cdot Cl$ — lange Nadeln, in Wasser und Alkohol äußerst löslich. Durch Silberoxyd färbt es in $AgCl$, Alkohol und Triäthylglycin. — $C_{10}H_{22}NO_2 \cdot Cl \cdot AuCl_3$. Nadeln. Schmelzpunkt 100°.

Jodür des Esters $JN(C_2H_5)_3 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ entsteht bei der Einwirkung von Jodäthyl auf Glycinsilber (KRAUT, A. 182, 172). Beim Kochen mit Wasser fällt es in Alkohol und Triäthylglycin.

Acetylglycin (Acetursäure) $C_4H_7NO_3 = (C_2H_5O)HN \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot H$. *Bildung.* Beim Kochen in Aether vertheiltem Chloroacetyl mit Glycinsilber (KRAUT, HARTMANN, A. 182, 172); aus Acetamid und Chloroessigsäure bei 150° (JAZUKOWITSCH, Z. 1868, 79). Krystalle, in Wasser und Weingeist löslich; bräunt sich bei 130°. Das Calciumsalz scheidet sich anfangs in Krystallen, dann in Oeltropfen aus.

Triglykolamidsäure $C_8H_{15}NO_4 = NH(CH_2 \cdot CO_2H)_3$. *Bildung.* Entsteht, neben Glykolsäure, Glycin und wenig Glykolsäure, beim Kochen von Chloroessigsäure mit Ammoniak (HEINTZ, A. 122, 257). — *Darstellung.* Chloroessigsäure wird in 12—15 Thln. Wasser gelöst, mit Ammoniak stark übersättigt und 10—12 Stunden lang gekocht. Der meiste Niederschlag wird durch Auskrystallisiren entfernt und die syrupartige Mutterlauge mit concentrirter Salzsäure versetzt. Die nach einigem Stehen gefällte Triglykolamidsäure wird abfiltrirt, das Filtrat mit NH_3 schwach übersättigt und mit $ZnCO_3$ bis zur Austreibung allen Ammoniaks gekocht. Der Niederschlag ist diglykolamidsaures Zink: er wird durch H_2S zerlegt. Das Filtrat wird nach Eindampfen noch etwas diglykolamidsaures Zink, dann bleiben nur noch Glycin in Lösung (HEINTZ, A. 145, 49). — Triglykolamidsäure wird mit rauchender Salzsäure bei 100° erhitzt (HEINTZ, A. 149, 88). — Rhombische Prismen, unlöslich in Alkohol und Aether. 100 Thle. Wasser lösen bei 5° 2,43 Thle. Säure; die Lösung reagirt stark sauer.

Salze. HEINTZ, A. 124, 297. — $NH_4 \cdot C_8H_{15}NO_4$. Rhombische Prismen; sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $Ba \cdot C_8H_{15}NO_4$. Amorph, leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $Zn \cdot C_8H_{15}NO_4$. Mikroskopische Tafeln, in kaltem und kochendem Wasser äußerst leicht löslich. — $Pb \cdot C_8H_{15}NO_4$. Feine Nadeln (HEINTZ, A. 156, 54). — $Cu \cdot C_8H_{15}NO_4 + 2H_2O$. Kleine Prismen, in kochendem Wasser schwer löslich. — $Ag_2 \cdot C_8H_{15}NO_4$. Krystallinischer Niederschlag, in Wasser und Alkohol unlöslich.

Bindungen mit Säuren: HEINTZ, A. 136, 213. — $HCl \cdot C_8H_{15}NO_4$. Rechtwinklige Prismen, leicht in Wasser löslich, weniger in Alkohol. — $HNO_3 \cdot C_8H_{15}NO_4$. Undeutlich krystallinisch. — $H_2SO_4 \cdot (C_8H_{15}NO_4)_2$. Kleine Prismen; löst sich in Wasser, dabei in seine Bestandtheile zerfallend. Kochender Alkohol spaltet in $H_2SO_4 \cdot C_8H_{15}NO_4$ und freie Diglykolamidsäure. — $NO_3 \cdot AgNO_3 + 4H_2O$. Langgestreckte (schief?) rhombische Prismen, unlöslich in Alkohol. In Wasser wird diglykolamidsaures Silber abgeschieden (HEINTZ, A. 156, 51).

Amid. $C_8H_{15}N_3O_2 = NH \cdot (CH_2 \cdot CO \cdot NH_2)_3$. *Bildung.* Aus Chloroessigester und alcoholfreiem Ammoniak, neben Glycinamid und Triglykolamidsäureamid (HEINTZ, A. 148, 149). — *Darstellung.* Chloroessigester wird mit einer Lösung von Ammoniak in absolutem Alkohol 12 Stunden lang auf 60—70° erhitzt. Ein Ueberschuss an NH_3 ist zu vermeiden. Die Lösung wird über H_2SO_4 vom Ammoniak befreit und dann mit Aether gefällt. Man löst den Niederschlag in Wasser, scheidet durch Verdunsten im Vacuum etwas Salmiak ab und fällt den Rest in Alkohol. Die salzsauren Amide der Di- und Triglykolamidsäure. Das hierbei zum Zurückbleiben bleibende Diglykolamidsäureamid wird durch $PtCl_4$ und Aether gefällt; durch Kochen wird es vom schwerer löslichen Platinsalmiak getrennt. Die Hydrochloride beider

Amide werden mit Ag_2O zersetzt, die Lösung mit H_2S behandelt und dann im Vacuum dunstet. Durch absoluten Alkohol entzieht man dem Rückstande das Diglykolamidsäuream

Krystallisirt aus Wasser, worin es nicht ganz leicht löslich ist, in rhombischen Tafeln aus Alkohol in kleinen Blättchen. In kaltem Alkohol ist es fast unlöslich. Starke reagirt stark alkalisch. — $\text{HCl} \cdot \text{C}_4\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_2$. Schief-rhombische Prismen, leicht löslich in Wasser schwer in Alkohol. — $(\text{C}_4\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_2 \cdot \text{HCl})_2 \cdot \text{PtCl}_4$. Goldgelbe, rhombische, langgestreckte, sechseckige Tafeln; sehr schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol. — $\text{C}_4\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_2 \cdot \text{AuCl}_3$. Sehr dünne Blättchen (aus Wasser). In Alkohol weniger löslich als in Wasser.

Aethyldiglykolamidsäure $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}_4 = (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H})_2$ (HEINTZ, A. 138, 300). *Bildung.* Aus Aethylamin und Chloressigsäure, neben Aethylglycin. — *Darstellung.* (siehe S. 292). Das Bleisalz wird mit H_2S zerlegt, die freie Säure mit $\text{Cu}(\text{HO})_2$ gesättigt, das Kupfersalz mit H_2S behandelt. — Kurze rhombische Prismen, in Wasser sehr wenig, in Alkohol wenig löslich. — $\text{Cu} \cdot \text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}_4$. Blaue, mikroskopische, quadratische Tafeln, in Wasser schwer löslich und noch schwerer in Alkohol.

Aethylester $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}_4$ (HEINTZ, A. 145, 229). *Bildung.* Aus diglykolamidsäurem Silber und $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$, theils frei, theils als Jodür. Letzteres wird durch H_2O zerlegt. — Oel; Siedep.: $200-220^\circ$; zerfällt mit Baryt in Alkohol und Aethyldiglykolamidsäure.

Nitrosodiglykolamidsäure $\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_5 = (\text{NO})\text{N}(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H})_2$. *Bildung.* Aus diglykolamidsäure und salpetriger Säure (HEINTZ, A. 138, 300). — *Darstellung.* In Lösung von Diglykolamidsäure in Salpetersäure (spec. Gew. = 1,32) wird Calciumnitrit zugegeben. Man neutralisirt mit Kalk, verdampft im Wasserbade zur Trockne und entzieht dem Rückstande das Calciumnitrat durch Alkohol. — Gelbliche Tafeln; sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol. — $\text{Ca} \cdot \text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$ (bei 180°). Mikroskopische Nadeln, in heissem Wasser schwerer löslich als in kaltem. — $\text{Ba} \cdot \text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_5$. Krystallisirt bei niedriger Temperatur mit 2 Mol. Wasser in rhombischen Prismen. Aus der heissen Lösung krystallisiert das Salz $\text{Ba} \cdot \text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_5 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ in Krusten. In Wasser schwer löslich. — $\text{Ag}_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_5$. Prismen, in heissem Wasser schwer löslich.

Triglykolamidsäure $\text{C}_6\text{H}_9\text{NO}_6 = \text{N}(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H})_3$. *Bildung.* Beim Kochen von Chloressigsäure mit Ammoniak (HEINTZ, A. 122, 269). — *Darstellung.* Wie bei Diglykolamidsäure (S. 293), nur wird die Chloressigsäure in der gleichen Gewichtsmenge Wasser gelöst (LÜDDECKE, A. 147, 272). — Kleine, prismatische Krystalle; 100 Thle. Wasser lösen bei 5° 0,1338 Thle. Säure. Dreibasische Säure, verbindet sich nicht mit Säuren (HEINTZ, A. 136, 221). Zerfällt bei der Destillation in NH_3 , CO_2 , $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ u. a. Geht durch Zink und Schwefelsäure in Aethyldiglykolamidsäure über. Wird von rauchender Salpetersäure bei $190-200^\circ$ in Glykolsäure und Diglykolamidsäure gespalten. Salpetrige Säure ist ohne Wirkung.

Salze: LÜDDECKE. — $(\text{NH}_4)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_7\text{NO}_6 + \text{H}_2\text{O}$. *Bildung.* Durch Verdunsten der Lösung der Säure in NH_3 im Wasserbade und Ueberschichten der concentrirten Lösung mit absolutem Alkohol (H.). Zolllange Nadeln. — $\text{K}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_7\text{NO}_6 + \text{H}_2\text{O}$. In Wasser leicht lösliche, lange Nadeln. — $\text{Ba} \cdot \text{C}_6\text{H}_7\text{NO}_6 + \text{H}_2\text{O}$. Rhombische Säulen, schwer löslich in Wasser. — $\text{Ba}_3 \cdot (\text{C}_6\text{H}_7\text{NO}_6)_2 + 4\text{H}_2\text{O}$. Entsteht aus dem zweibasischen Salz durch Kochen mit Baryt. Blättchen, in Wasser unlöslich, geht durch Essigsäure in das zweibasische Salz über. — $\text{Pb} \cdot \text{C}_6\text{H}_7\text{NO}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$. Rhombische Säulen, löslich in 30 Thln. Wasser. — $\text{Pb}_3 \cdot (\text{C}_6\text{H}_7\text{NO}_6)_2$. Blättchen. — $\text{Ag}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_7\text{NO}_6$. Krystallinischer Niederschlag, in Wasser fast unlöslich (H.).

Aethylester $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{C}_6\text{H}_9\text{NO}_6$ (HEINTZ, A. 140, 264). *Darstellung.* Aus dem Salz und $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$. — Dickes Oel; siedet bei $280-290^\circ$ nicht ganz ohne Zersetzung. In warmem Wasser schwerer löslich als in kaltem.

Amid $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_3 = \text{N}(\text{CH}_2\text{CO} \cdot \text{NH}_2)_3$. *Bildung.* Die alkoholische Lösung des Esters wird mit Ammoniakgas gesättigt und stehen gelassen (HEINTZ, A. 140, 267). Krystallisirt aus Wasser, worin es leicht löslich ist, in rechtwinkligen Tafeln, aus Alkohol in mikroskopischen Blättchen; schwer löslich in kochendem Alkohol. — $\text{HCl} \cdot \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_3$. Rhombische Prismen, leicht löslich in Wasser, wenig in Alkohol. — $(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_3 \cdot \text{HCl})_2$. Dünne Blätter, sehr schwer in Wasser löslich, nicht in Alkohol. — $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_3 \cdot \text{HCl} \cdot \text{AuCl}_3$. glänzende Nadeln oder Blätter, schwer löslich in Wasser.

Substitutionsprodukte der Amidocessigsäure. **Dichlorglycinester** $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_2\text{H}_4$ — siehe Oxaminsäure. — **Aldehyd der Aethylamido-Dichloressigsäure** $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{HN} \cdot \text{CCl}_2 \cdot \text{CHO}$ (siehe S. 267).

Trimethylphosphidoessigsäure (Phosphorbetain) $\text{C}_3\text{H}_{11}\text{PO}_2 = (\text{CH}_3)_3\text{P} \begin{smallmatrix} \text{CH} \\ \diagup \\ \text{CO} \end{smallmatrix}$ (A. MEYER, B. 4, 736). *Bildung.* Aus Trimethylphosphin und Chloressigsäure bei 100° . — Neutral reagirende, krystallinische Masse. — $\text{C}_3\text{H}_{11}\text{PO}_2 \cdot \text{HJ}$. Leicht in Wasser löslich.

schm. — $(C_3H_{11}PO_2.HCl)_2.PtCl_4$. Orangegelbe, rhombische Krystalle, leicht löslich in jedem Wasser.

Das Chlorid des Triäthylphosphidoessigsäureesters $C_{10}H_{22}PO_2Cl = Cl(C_2H_5)_3P.CO_2.C_2H_5$ entsteht aus Chloressigester und Triäthylphosphin (HOFMANN, J. 1862, 334). Lebrige Masse. Aus dem Chlorid erhält man mit Ag_2O die freie Säure $C_8H_{17}PO_2$, $C_8H_{17}P \begin{smallmatrix} CH_3 \\ \diagup \\ CO \end{smallmatrix} \diagdown O$ als strahlige Masse. — $(C_8H_{17}PO_2)_2.HJ$. — $(C_8H_{17}PO_2.HCl)_2.PtCl_4$.

Amidopropionsäuren $C_3H_7NO_2$.

α -Amidopropionsäure (Alanin) $CH_3.CH(NH_2).CO_2H$. *Bildung.* Aus α -Chlorpropionsäureester und Ammoniak (KOLBE, A. 113, 220); aus Aldehydammoniak, Blau- und Salzsäure, beim Abdampfen (STRECKER, A. 75, 29); aus α -Brompropionsäure Alkoholischem Ammoniak (KEKULÉ, A. 130, 18). — *Darstellung.* Man vermischt die von 2 Thln. Aldehydammoniak und 1 Thl. Blausäure mit überschüssiger Salzsäure und kocht im Wasserbade. Der sich ausscheidende Salmiak wird abfiltrirt und dem Rückstande, wenig Wasser, das Alanin entzogen. Man kocht die Lösung mit $Pb(OH)_2$ und entfernt das Blei durch H_2S (STRECKER). — Nadeln oder schief-rhombische Säulen; löslich in kaltem Wasser bei 17° , in 500 Thln. kaltem Weingeist (von 80%) (ST.). Reagirt deutlich stark süß.

Salze: STRECKER. — $2Pb(C_3H_6NO_2)_2.Pb(OH)_2 + 5H_2O$. Nadeln. — $Cu(C_3H_6NO_2)_2$. Tiefblaue Nadeln oder rhombische Prismen. Ziemlich leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol. — $AgC_3H_6NO_2$. Gelbliche Nadelchen, leicht löslich in Wasser. — $HCl.C_3H_6NO_2$. Leicht lösliche Nadeln. — $HCl.C_3H_7NO_2$. Zerfließlich. — $(C_3H_7NO_2.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbe Nadeln, löslich in Wasser und Alkohol. — $HNO_3.C_3H_7NO_2$. Zerfließliche lange

amid? $C_3H_6N_2O = CH_3.CH(NH_2).CO.NH_2$. *Vorkommen.* Normal im Harn, in großer Menge (BAUMSTARK, A. 173, 342). — *Darstellung.* Der Harn wird zum Syrup eingedampft und dann mit viel Alkohol gefällt. Vom Filtrat verjagt man den Alkohol, säuert mit Essig an und schüttelt mit Aether aus. Die salzsaure Flüssigkeit übersättigt man mit NH_3 , kocht mit Bleiessig. Das Filtrat vom Bleiniederschlag wird durch H_2S entbleit und zum Syrup verdampft. Es krystallisiren Harnstoff und der neue Körper aus, den man durch Alkohol vom Harnstoff befreit.

keine Säulen. Schwer löslich in kaltem Wasser und Weingeist, ziemlich leicht löslich in heißem Wasser und unlöslich in absolutem Alkohol und Aether. Schmilzt bei 250° . Verbindet sich nicht mit Basen; giebt mit Säuren schwer krystallisirende, stabile Verbindungen. Beim Erhitzen mit Barytwasser auf 150° entstehen CO_2 und Aethylamin. Mit salpetriger Säure wird Fleischmilchsäure gebildet. — $C_3H_6N_2O.HCl$.

Nitril $C_3H_5N_2 = CH_3.CH(NH_2).CN$. *Bildung.* Versetzt man eine Mischung von 1 Moleküle Aldehydammoniak und Blausäure (in 30procentiger Lösung) mit Schwefelsäure (Verdünnung = 1:3) bis zur sauren Reaktion, so scheidet sich nach einigem Stehen, bei Ausschluss von Sonnenlicht, fast reines α -Amidopropionitril ab (ERLENMEYER, A. 200, 121).

flüchtig. Sehr unbeständig; verliert rasch Ammoniak und geht in Imidopropionitril über. Verbindet sich mit Salzsäure. Das Platindoppelsalz zerfällt bei Kochen mit Salzsäure in NH_4Cl und Alanin. — $C_3H_6N_2.HCl$. Krystallinischer Niederschlag, erhalten durch Einleiten von Salzsäuregas in die ätherische Lösung des Nitrils. Giebt man zur wässrigen Lösung dieser Verbindung $PtCl_4$ und verdunstet über Schwefelsäure, so werden Nadeln der Verbindung $(C_3H_6N_2.HCl)_2.PtCl_4$ erhalten.

aktimid $C_3H_5NO = CH_3.CH \begin{smallmatrix} \diagup NH \\ \diagdown CO \end{smallmatrix}$ (PREU, A. 134, 372). *Bildung.* Alanin wird mit Salzsäuregas auf 180 – 200° erwärmt. Es zerfällt dabei zum Theil in CO_2 und Aethylamin. Die Masse wird mit Wasser und $Pb(OH)_2$ gekocht, die Lösung durch H_2S entbleit, das Filtrat zur Trockne verdunstet und aus dem Rückstande durch absoluten Alkohol aktimid ausgezogen. — Nadeln oder Blättchen; Schmelzp.: 275° ; sublimirt unzerlegt. In Wasser und Alkohol leicht löslich. Indifferent.

Methylamidopropionsäure $C_4H_9NO_2 = CH_3.CH.N(CH_3).CO_2H$ (LINDENBERG, A. 12, 244). *Bildung.* Aus (15 Thln.) α -Chlorpropionsäureester und (30 Thln.) Methylamin bei 120 – 130° . Das Produkt wird destillirt und dann mit Barytwasser versetzt. — Rhombische Prismen; schmilzt bei 260° unter Zersetzung. Ziemlich leicht löslich in Wasser, fast gar nicht in kaltem, absolutem Alkohol. Schmeckt süß. — Das Platinsalz ist in Wasser sehr löslich und krystallisirt in dunkelblauen, rhombischen Prismen. — $C_4H_9NO_2$. Zerfließliche Krystalle; Schmelzp.: 110° . — $(HCl.C_4H_9NO_2)_2.PtCl_4$. Honig-

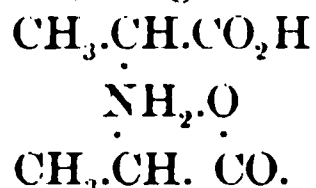
gelbe, trikline Prismen. In kaltem H_2O nicht sehr löslich. — $HNO_3.C_4H_9NO_2$. Mon Prismen; Schmelzp.: 126° .

Das Chlorid des α -Trimethylamidopropionsäureesters $CH_3.C[N(CH_3)_3].CO_2.C_2H_5$ entsteht aus α -Chlorpropionester und Trimethylamin bei 100° (BRÜH 9, 37). Beim Kochen mit Baryt entsteht daraus die freie α -Trimethylamidopropionsäure $C_6H_{13}NO_2 = CH_3.CH\left\langle \begin{smallmatrix} N(CH_3)_3 \\ CO \end{smallmatrix} \right\rangle O$, welche sehr zerfließliche, neutral reagierende Krystalle bildet. — $(C_6H_{13}NO_2.HCl)_2.PtCl_4$. Morgenrothe Prismen, leicht löslich in Wasser. — $C_6H_{13}NO_2.HCl.AuCl_3$. Goldglänzende, lange Nadeln, leicht löslich in Wasser, Alkohol. — $(C_6H_{13}NO_2)_2.HJ$. Sehr leicht lösliche, lange Prismen.

Didenlaktamidsäure (α -Imidopropionsäure) $C_6H_{11}NO_4 = NH.(CH\left\langle \begin{smallmatrix} CH_3 \\ CO \end{smallmatrix} \right\rangle)_2$ (HEINTZ, A. 160, 35; 165, 44). Wurde neben Alanin zufällig erhalten, als Aldehydammoniak erst mit Salzsäure und dann mit Blausäure versetzt wurde. Das Produkt mit $Pb(OH)_2$ gekocht, das Filtrat entbleit, concentrirt und das meiste Alanin durch Alkohol gefällt. Die alkoholischen Lösungen wurden mit Zinkcarbonat zur Trockne gedampft und der Rückstand mit kaltem Wasser ausgezogen. Zurück blieb didenlaktamisches Zink. — Feine, mikroskopische Nadeln, in Wasser leicht, in absolutem Alkohol nicht löslich. — $NH_4.C_6H_{10}NO_4$. Krystallisirt aus Alkohol in rechtwinkligen Tafeln. $Zn.C_6H_9NO_4$. Mikroskopische quadratische Tafeln, in Wasser sehr schwer löslich. — $Cd.C_6H_9NO_4 + H_2O$. — $Pb.C_6H_9NO_4$. Undeutlich krystallinisch. — $Cu.C_6H_9NO_4 + 3H_2O$. Blaue Krystalle, in Wasser schwer, in Alkohol fast gar nicht löslich. — $(C_6H_{11}NO_4)_2.HCl$. Kleine Nadeln.

Nitrosodidenlaktamidsäure $C_6H_{10}N_2O_5 = N(NO).(CH\left\langle \begin{smallmatrix} CH_3 \\ CO_2H \end{smallmatrix} \right\rangle)_2$. *Bildung* Didenlaktamidsäure und salpetriger Säure, wie Nitrosodiglykolamidsäure (HEINTZ 165, 59). — Mikroskopische Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. — $Ca.C_6H_8N_2O_5 + 3H_2O$. Krystalle.

Beim Kochen von α -Imidopropionitril mit Barytwasser oder verdünnter Salzsäure erhielten ERLÉNMEYER, PASSAVANT (A. 200, 130) eine Dilaktamidsäure $C_6H_{11}N_3O_4$. Syrup, der bei 100° zu einem amorphen, sehr hygroskopischen Pulver eintrocknete. Die Säure war unlöslich in Alkohol und Aether und lieferte ein amorphes, zerfließliches Kalksalz $Ca(C_6H_{10}NO_4)_2$ (bei 100°). E., P. geben der Säure die Formel:



Vielleicht ist das Salz: $Ca(C_6H_8NO_3)_2 + 2H_2O$ und die Dilaktamidsäure ein Anhydrid der α -Imidopropionsäure.

α -Imidopropionitril $C_6H_9N_3 = NH\left(CH\left\langle \begin{smallmatrix} CH_3 \\ CN \end{smallmatrix} \right\rangle\right)_2$. *Bildung*. Entsteht bei längerem Stehen eines mit verdünnter Schwefelsäure (1 Thl. H_2SO_4 , 3 Thle. H_2O) behandelten sauren Reaktion versetzten Gemisches gleicher Moleküle Aldehydammoniak und Propionsäure (in 30procentiger Lösung). Hierbei bildet sich erst öliges α -Amidopropionitril $C_3H_6N_2$, das dann in nadelförmiges Imidopropionitril übergeht. $2C_3H_6N_2 = C_6H_9N_3 + NH_3$ (PASSAVANT, ERLÉNMEYER, A. 200, 126). — *Darstellung*. Gleiche Moleküle verisirtes Cyankalium und Aldehydammoniak werden mit wenig Wasser angerührt und das erhaltene Gemisch mit (3 Mol.) concentrirter Salzsäure überstäubt. Man gießt vom Chlorid ab und zieht das gebildete Imidopropionitril mit Aether aus (URECH, B. 6, 1115). — Nadeln, beim langsamen Verdunsten der ätherischen Lösung werden monokline Krystalle erhalten. Schmelzp.: 68° . Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Aether, weniger in Wasser. Löst sich bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt sublimiren. Silberlösung bewirkt bei der Wärme einen Niederschlag von Cyansilber. Kalilauge ist in der Kälte ohne Wirkung, beim Erwärmen scheidet es Ammoniak und Aldehyd ab. Zerfällt beim Kochen mit Barytwasser oder verdünnter Salzsäure in Ammoniak und Dilaktamidsäure (P., E.). Erhitzen mit Salzsäure im Rohre tritt totale Spaltung in Salmiak und Alanin ein. $C_6H_9N_3 + 4H_2O = NH_3 + 2C_3H_7NO_2$ (URECH). — $C_6H_9N_3.HCl$ wird als krystallinischer Niederschlag erhalten beim Einleiten von trockenem Salzsäuregas in eine Lösung von α -Imidopropionitril in absolutem Aether (ERLÉNMEYER, PASSAVANT). Unlöslich in absolutem Aether, reichlich löslich in absolutem Alkohol. Wird durch Wasser in die Componenten zerlegt.

Nitroso- α -Imidopropionitril $C_6H_8N_4O = N(NO)\left(CH\left\langle \begin{smallmatrix} CH_3 \\ CN \end{smallmatrix} \right\rangle\right)_2$. *Bildung*. Eintragen von Kaliumnitrit in eine wässrige, mit Salpetersäure versetzte, Lösung

Propionitril (ERLENMEYER, PASSAVANT). — Gelbliches Oel. Schwerer als Wasser und darin unlöslich. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Zersetzt sich beim Erhitzen in Entwicklung von Aldehyd und Blausäure.

Nitrilpropionsäure $N\left(\text{CH}\left\langle\begin{smallmatrix}\text{CH}_3 \\ \text{CO}_2\text{H}\end{smallmatrix}\right.\right)_3$. Das Hydrocyanalidin $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{N}_4$ (S. 232) als das Nitril dieser Säure $N\left(\text{CH}\left\langle\begin{smallmatrix}\text{CH}_3 \\ \text{CN}\end{smallmatrix}\right.\right)_3$ betrachtet werden (ERLENMEYER, PASSAVANT).

Sarkosinsäure $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2$ (isomer mit Alanin). *Vorkommen*. Im rohen Schellack (J. 1876, 912). — Schuppen, leicht löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol. Schmelzp.: 195° . Reagiert sauer. Giebt mit salpetriger Säure Milchsäure. Silber-salz krystallisiert, das Ba- und Ca-Salz nicht.

β -Amidopropionsäure (β -Alanin) $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$. *Bildung*. Beim Kochen von β -Jodpropionsäure mit Ammoniak, neben β -Dilaktamidsäure (HEINTZ, A. 156, 36). — *Darstellung*. β -Jodpropionsäure und 20 Thle. concentrirtes Ammoniak bleiben einige Wochen stehen. wird mit PbO eingedampft, der Rückstand mit Wasser ausgezogen, die Lösung durch H_2S gefällt, und auf dem Wasserbade eingedampft. Die im Exsiccator erstarrte Masse presst man sie in wenig Wasser und fällt partiell mit Alkohol (MULDER, B. 9, 1903). — Prismen, sehr leicht löslich, wenig in absolutem Alkohol. Schmilzt bei 180° unter Zersetzung; zerfällt bei höherer Temperatur in Ammoniak und Akrylsäure. Schmeckt süß. $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2 \cdot \frac{1}{2} + 5\text{H}_2\text{O}$. Dunkelblaue, rhombische Prismen.

Dilaktamidsäure $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}_4 = \text{NH}\left(\text{CH}\left\langle\begin{smallmatrix}\text{CH}_3 \\ \text{CO}_2\text{H}\end{smallmatrix}\right.\right)_2$. *Bildung*. Beim Kochen von β -Jodpropionsäure mit Ammoniak, neben β -Amidopropionsäure (HEINTZ, A. 156, 40). — *Darstellung*. Das Produkt der Wirkung von NH_3 auf β - $\text{C}_3\text{H}_7\text{JO}_2$ wird mit PbO gekocht, die Lösung entbleibt und mit H_2S neutralisiert. Das gefällte β -dilaktamidsäure Silber zerlegt man mit H_2S . — Langsam blinisch erstarrender Syrup. — $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NO}_4)_2$. Sehr kleine, dünne Täfelchen. — H_2NO_4 . Fast unlöslicher Niederschlag. — $\text{Ag}(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NO}_4) + \text{AgNO}_3 = \text{Ag}_2(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NO}_4) + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Krystalle, löslich in Wasser.

Amidobuttersäuren $\text{C}_4\text{H}_9\text{NO}_2$.

Amidobuttersäure $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CO}_2\text{H}$. *Bildung*. Beim Kochen von α -Brombuttersäure mit Ammoniak (SCHNEIDER, A. Spl. 2, 71; FRIEDEL, MACHUCA, A. Spl. 2, 73). — Blättchen; löslich in 3,5 Thln. kaltem Wasser und in 550 Thln. siedendem Alkohol. Schmeckt süß.

Salze: $\text{C}_4\text{H}_8\text{NO}_2 \cdot \text{Pb} \cdot \frac{1}{2} \text{PbOH}_2$, in Wasser schwer löslich. — Das Kupfersalz bildet blauschwarze Blättchen; es löst sich sehr schwer in heißem Wasser (HEINTZ, A. 198, 199). — $\text{Ag}(\text{C}_4\text{H}_7\text{NO}_2)$. Kleine Säulen. — $\text{HCl}(\text{C}_4\text{H}_7\text{NO}_2)$. Spiessige Krystalle. — $\text{HNO}_3(\text{C}_4\text{H}_7\text{NO}_2)$.

Methylamidobuttersäure $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NO}_2 = \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{NHCH}_3)\text{CO}_2\text{H}$. *Bildung*. Beim Kochen von α -Brombuttersäure mit conc. wässrigem Methylamin (DUVILLIER, A. ch. 188). — Blättchen (aus Alkohol); sehr leicht löslich in Wasser, wenig in kaltem Alkohol, unlöslich in Aether. Schmeckt süß. Sublimiert bei stärkerem Erhitzen ohne zu schmelzen.

Salze: $\text{H}_2\text{NO}_2 \cdot \text{HCl}$. Undeutliche Krystalle. Löslich in Alkohol, sehr leicht in Wasser. Schmilzt und entwickelt HCl bei 150° . — $(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NO}_2)_2 \cdot \text{HCl} \cdot \text{PtCl}_4$. Orangerote Krystalle, äußerst löslich in Wasser und Alkohol. Krystallisiert bei 0° mit $5\text{H}_2\text{O}$. — $(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NO}_2)_2 \cdot \text{HCl} \cdot \text{AuCl}_3 + \text{H}_2\text{O}$. Große Prismen, sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. — $(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NO}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$. Syrup. — $(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NO}_2)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. Kleine blaue Krystalle, löslich in Alkohol.

Ethylamidobuttersäure $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}_2 = \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{NHCH}_2\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{H}$. *Bildung*. Beim Kochen von α -Brombuttersäure und Aethylamin (DUVILLIER). — Gleich der Methylamidobuttersäure nur in Wasser und Alkohol weniger löslich als diese. — $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{NO}_2 \cdot \text{HCl}$. Undeutliche zerfließliche Krystalle. — $(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{NO}_2)_2 \cdot \text{HCl} \cdot \text{PtCl}_4$. Orangerote Krystalle, sehr leicht in Wasser und Alkohol. — $(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{NO}_2)_2 \cdot \text{HCl} \cdot \text{AuCl}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$. Feine Nadeln, leicht löslich in absolutem Alkohol, sehr leicht in Wasser. — $\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{NO}_2)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. Kleine Blättchen, wenig löslich in kaltem Wasser.

β -Amidobuttersäure $\text{CH}_3\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$. *Bildung*. Bei zweitägigem Digestion 1 Vol. β -Chlorbuttersäureester mit 9 Vol. concentrirtem alkoholischen Ammoniak — es entsteht β -Amidobuttersäureamid, das beim Kochen mit Wasser und Blei-

oxydhydrat in NH_3 und β -amidobuttersaures Blei zerfällt (BALBIANO, B. 13, 312). β -Amidobuttersäure krystallisirt in äußerst zerfließlichen Blättchen.

Amid $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O} = \text{CH}_3\cdot\text{CH}(\text{NH}_2)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2$. Syrupöse Flüssigkeit; löst sich leicht in Wasser und heißem Alkohol, sehr wenig in Aether. — $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}\cdot\text{HCl}$. Undeutlich krystallinisch. — $(\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}\cdot\text{HCl})_2\cdot\text{PtCl}_4$. Orangefarbene Tafeln (aus Wasser). Wenig löslich in Alkohol.

3. α -Amidoisobuttersäure $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{NH}_2)\cdot\text{CO}_2\text{H}$ (URECH, A. 164, 268). *Bildung*. Beim Erhitzen von Acetonylharnstoff mit rauchender Salzsäure auf $150-160^\circ$. Entsteht in kleiner Menge, neben viel Amidodimethylpropionsäure, beim Kochen von Diacetonasulfat (30 g) mit Chromsäuremischung (54 g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 300 g H_2O , 100 g H_2SO_4) (HEINTZ, A. 198, 46); aus salzsaurem Diacetonamin und wässriger Blausäure bei 120° , neben Carbdiacetonamin (HEINTZ, A. 192, 343). — *Darstellung*. Man oxydirt Diacetonamin mit Chromsäure, destillirt die flüchtigen Säuren ab, neutralisirt den Rückstand mit Baryt und kocht dann mit K_2CO_3 . Die filtrirte Lösung dampft man ein und zieht den Rückstand mit absolutem Alkohol aus. Hierbei bleiben Amidoisobuttersäure und K_2SO_4 ungelöst, während Amidodimethylpropionsäure in Lösung geht. Aus dieser Säure stellt man durch Kochen mit frisch gefälltem Kupferoxydhydrat (Kupfersulfat und Barytlösung) das Kupfersalz dar (A. 198, 46). — *Eigenschaften*. Große, süßschmeckende, rhombische Tafeln. Ziemlich leicht löslich in Wasser, kaum löslich in Alkohol. — $\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_8\text{NO}_2)_2$. Tief violette Krystallblätter, nicht besonders leicht löslich in Wasser, sehr wenig in Alkohol. — $\text{Ag}\cdot\text{C}_4\text{H}_8\text{NO}_2$. Nadeln. — $\text{HCl}\cdot\text{C}_4\text{H}_8\text{NO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. Prismen.

5. Säuren $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NO}_2$.

1. α -Amidoisovaleriansäure $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CH}(\text{NH}_2)\cdot\text{CO}_2\text{H}$. *Vorkommen*. In Bauchspeicheldrüse des Ochsen (GORUP, A. 98, 15). (Diese Säure ist vielleicht nur identisch mit der synthetisch dargestellten Amidosäure.) — *Bildung*. Beim Erhitzen von α -Bromisovaleriansäure (oder Bromisobutylameisensäure; SCHMIDT, SACHTLEBEN, A. 193, 105) conc. NH_3 im Rohr auf 100° (FITTIG, CLARK, A. 139, 200); aus α -Chlorisovaleriansäure und alkoholischem Ammoniak bei 120° (SCHLEBUSCH, A. 141, 326). — *Eigenschaften*. Blättchen mikroskopischen, monoklinen Prismen bestehend. Leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in kaltem Alkohol. Sublimirt beim Erhitzen ohne zu schmelzen.

Salze: FITTIG, CLARK. — $\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NO}_2)_2$. Schuppen, schwer löslich in heißem Wasser, unlöslich in Alkohol. — $\text{Ag}\cdot\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NO}_2$. Kugelige Krystallaggregate, in heißem Wasser leicht löslich, in kaltem fast unlöslich. — $\text{HCl}\cdot\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NO}_2$. Tafeln, sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $\text{HNO}_3\cdot\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NO}_2$. Strahlig-krystallinische Masse, sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Methylamidoisovaleriansäure $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}_2 = (\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CH}(\text{NH}\cdot\text{CH}_3)\cdot\text{CO}_2\text{H}$. *Bildung*. Beim Kochen von α -Bromisovaleriansäure mit wässriger Methylaminlösung (VILLIER, Bl. 33, 204). — *Eigenschaften*. Pulver, sehr leicht löslich in Wasser, wenig in kochendem Alkohol.

Aethylamidoisovaleriansäure $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{NO}_2 = (\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CH}(\text{NH}\cdot\text{C}_2\text{H}_5)\cdot\text{CO}_2\text{H}$. *Bildung*. Aus α -Bromisovaleriansäure und Aethylamin (DUVILLIER). — *Eigenschaften*. Mikroskopische Nadeln. Kaum süß schmeckend.

2. **Amidodimethylpropionsäure** $\text{NH}_2\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H} + \text{H}_2\text{O}$. *Bildung*. Entsteht, neben Amidoisobuttersäure u. s. w., bei der Oxydation von Diacetonamin mit Chromsäuremischung (HEINTZ, A. 198, 51). — *Darstellung*. Siehe Amidoisobuttersäure. — Aus der rohen Säure stellt man das Kupfersalz dar und zerlegt dieses durch Kochen mit absolutem Alkohol. — Glasglänzende Krystalle (aus Aether-Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser, wenig löslich in absolutem Alkohol, unlöslich in Aether. Schmelzp.: 217° . Beginnt bei 180° zu zerfallen. — $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NO}_2\cdot\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$. Nadeln, äußerst löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Schmilzt gegen 120° und liefert beim Erhitzen Salmiak. — $(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NO}_2\cdot\text{HCl})_2\cdot\text{PtCl}_4$. Nadeln oder trikline Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser. — $\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NO}_2)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. Kleine, blaue, monokline Krystalle, löslich in Wasser und Alkohol. — $\text{Ag}\cdot\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NO}_2$. Kleine Krystalle. — $2\text{Ag}\cdot\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NO}_2 + \text{AgNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$. *Bildung*: Beim Versetzen einer concentrirten wässrigen Lösung der Säure mit AgNO_3 und einigen Tropfen NH_3 . Nadeln, leicht löslich in heißem Wasser, viel weniger in kaltem.

Imidodimethylessigdimethylpropionsäure $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{NO}_4 = \text{NH} \begin{matrix} \diagup \text{C}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C} \\ \diagdown \text{C}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{CO}_2\text{H} \end{matrix}$. *Bildung*. Bildet, neben wenig Amidodimethylpropionsäure, das Hauptprodukt der Wirkung von Chromsäurelösung auf Triacetonamin (HEINTZ, A. 198, 69). — *Darstellung*. Man kocht ein Gemisch von 20 g Triacetonamin, 35,2 g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 20 ccm H_2SO_4 und 20 ccm H_2O , kocht die Flüssigkeit mit K_2CO_3 , übersättigt das Filtrat schwach mit H_2SO_4 und läßt die meiste K_2SO_4 auskrystallisiren. Den Rückstand versetzt man mit absolutem Alkohol und

gelöste Kali durch Schwefelsäure (3 Vol. H_2SO_4 , 2 Vol. H_2O) aus. Endlich wird der Alkohol abgedunstet, die gelöste Schwefelsäure durch Aetzbaryt genau ausgefällt und die Lösung zur Krystallisation verdunstet. — Kleine Krystallkörner, reagiert und schmeckt sauer. Zersetzt sich beim Erhitzen ohne zu schmelzen unter Bildung von Amidoisobuttersäure. Ziemlich löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem, in Alkohol äußerst wenig löslich. $\text{H}_7\text{NO}_4 \cdot \text{HCl}$. Reichlich löslich in Alkohol, nicht in Aether. Verbindet sich nicht mit $\text{K}_2\text{C}_8\text{H}_{16}\text{NO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$. — $\text{Zn}(\text{C}_8\text{H}_{16}\text{NO}_4)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$. Krystalle, ziemlich löslich in Wasser, in Alkohol. — $\text{Zn}(\text{C}_8\text{H}_{15}\text{NO}_4) + \text{H}_2\text{O}$. Mikroskopische Krystalle, kaum löslich in Wasser. $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{NO}_4 + \text{H}_2\text{O}$. Sehr kleine, fast schwarzblaue Krystalle, in Wasser schwer löslich. $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{NO}_4 + \text{Ag}(\text{C}_8\text{H}_{16}\text{NO}_4) + \text{AgNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$. Feine Körner.

Idocaprone Säuren $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{NO}_2$.

Amidonormalcaprone Säure (Leucin) $(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CO}_2\text{H}$. *Vorkommen.* Verbreitet im thierischen Organismus (FRERICHS, STÄDELER, J. 1856, 702): in der Pankreas, Gehirn u. s. w. und in niederen Thieren (Schmetterlingsraupen: SCHWARTZ, J. 1857, 538; Spinnen, Flusskrebs u. s. w.). Im Saft der Wickenkeime (GORUP, J. 1860) und von Chenopodium album (REINSCH, J. 1863, 614; 1867, 531). — *Bildung.* Bei der Fäulnis von Albuminaten oder Leims-substanzen (BOPP, J. 69, 20), beim Kochen von Albuminaten (BOPP), Horn (HINTERBERGER, J. 71, 75) oder Leims-substanzen (ZOFFER, J. 82, 174; KÖLLER, LEYER, J. 83, 332) mit Schwefelsäure oder Schmelzen von Leims-substanzen mit Aetzkali. Aus α -Bromcaprone Säure und NH_3 (HÜFNER, J. p. [2]).

Leucin wird, in seinem Vorkommen und Bildungsweisen, meist von Tyrosin begleitet. — *Darstellung.* 2 Pfund Hornspäne werden 24 Stunden lang mit 5 Pfund H_2SO_4 , 1 Pfund H_2O unter Ersatz des verdampfenden Wassers gekocht. Die noch heiße Flüssigkeit wird mit Kalk übersättigt, filtriert und das Filtrat bis auf 12 Pfund abgedampft. Den noch zurückbleibenden Kalk fällt man mit Oxalsäure und concentriert das Filtrat. Das ausgefallene Leucin wird in viel heißem Wasser gelöst. Beim Erkalten krystallisiert zunächst Tyrosin (SCHWANERT, J. 102, 222). — Zur Reinigung wird das Leucin in mäßig verdünnter Salzsäure gelöst und mit einer Lösung von PbO in Kalilauge gekocht. Man filtriert vom PbS ab, versetzt mit H_2SO_4 , verdampft zur Trockne und kocht den gepulverten Rückstand mit Wasser aus (GORUP, J. 118, 230). Oder: man krystallisiert das rohe Leucin aus ammoniakalischer Lösung um (HUPPERT). — Man kocht 1 Thl. bei 100° getrocknetes Nackenband des Leucins 3 Stunden lang mit 2 Thln. H_2SO_4 und 3 Thln. H_2O . Ausbeute: 36 — 45%; Hornspäne liefern 10% Leucin (ERLENMEYER, SCHÖFFER, J. 1859, 596).

Eigenschaften. Leucin liefert mit Salpetersäure, auf dem Platinblech verdampft, einen charakteristischen Rückstand, der mit Natronlauge sich gelblich färbt und beim vorsichtigen Verdampfen einen ölartigen, das Platinblech nicht benetzenden Tropfen bildet (SCHERER, J. 54). — Blättchen, löslich in 48,8 Thln. Wasser bei 12° (HÜFNER), in 1040 Thln. Alkohol (96%), in 800 Thln. heißem Alkohol (98%) (ZOLLIKOFER), in 658 Thln. Alkohol (spec. Gew. = 0,828; MULDER). Spec. Gew. = 1,293 bei 18° (ENGEL, S. B. S. 1363). Leicht löslich in Salzsäure. Schmilzt bei 170° und sublimiert. Beim Erhitzen mit Kali entstehen Valeriansäure, II und NH_3 (LIEBIG, J. 57, 128). Bei der Destillation mit Braunstein und verd. H_2SO_4 werden CO_2 und Valeronitril $\text{C}_5\text{H}_9\text{CN}$ erhalten. Bei der Oxydation mit Bleisuperoxyd und Wasser erhält man Butyraldehyd $\text{C}_4\text{H}_7\text{CHO}$ (LIEBIG, J. 70, 313); mit Chamäleonlösung: Valeriansäure, Oxalsäure und NH_3 (ZOFFER, J. 106, 59). Chlor bildet Valeronitril, Chlorvaleronitril $\text{C}_5\text{H}_9\text{ClN}$ und CO_2 . Beim Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure auf 140° wird Leucin in NH_3 und Valeriansäure gespalten (HÜFNER, Z. 1868, 391). — $\text{Hg}(\text{C}_8\text{H}_{15}\text{NO}_2)_2$. *Darstellung:* Durch Erhitzen von HgO in wässriger Leucinlösung (GÖSSMANN, J. 91, 134). — Körnige Massen und Krystalle. In einer kalten, gesättigten Leucinlösung bewirkt $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ eine Fällung (STÄDELER, J. 65). — $\text{Pb}(\text{C}_8\text{H}_{15}\text{NO}_2)_2 + \text{H}_2\text{O}$. Blättchen (STRECKER, J. 72, 90). — $\text{Cu}(\text{C}_8\text{H}_{15}\text{NO}_2)_2$. Krystallschüppchen, aus mikroskopischen, rhombischen Tafeln bestehend. Löslich in kaltem und in 1460 Thln. siedendem Wasser (HOFMEISTER, J. 189, 16). — I_2NO_2 . Blättchen. Wurde beim Einleiten von Chlor in mit Wasser angerührtes Leucin beobachtet (SCHWANERT). — $\text{HCl}(\text{C}_8\text{H}_{15}\text{NO}_2)$ (LAURENT, GERHARDT, J. 68, 365). — HNO_3 . Nadeln; in Wasser äußerst löslich (LAURENT, GERHARDT; HÜFNER).

Leucinhydrat $(\text{C}_8\text{H}_{15}\text{NO}_2)_2\text{O}$. *Bildung.* Entsteht, neben Benzoylamidocaprone Säureanhydrid $\text{H}_2[(\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O})\text{NO}_2]\text{O}$, beim Erhitzen von Leucin mit Chlorbenzoyl auf 100° (DESTREM, J. 761). Es unterscheidet sich von diesem Nebenprodukt durch seine Unlöslichkeit in kaltem Wasser. — Amorphes Pulver. Wird von Wasser nur schwer in Leucin übergeführt.

Amidoisobutyllessigsäure $(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CO}_2\text{H}$. *Bildung.* Aus Isoamylammoniak, Blausäure und Salzsäure (LIMPRICHT, J. 94, 243). — *Darstellung.*

Reines Isovaleraldehydammoniak (2 Thle.) und 1 Thl. wässrige Blausäure bleiben überstehen, dann wird überschüssige Salzsäure zugegeben und anhaltend gekocht (HÜFNER, J. 1, 10). — Gleicht in seinem Aeusseren und Verhalten ganz dem Leucin, löst sich erst in 117,5 Thln. Wasser bei 12°. — Das Kupfersalz und die Salpetersäureverbin- dungen ähneln den entsprechenden Verbindungen des Leucins (HÜFNER).

Leucinimid $C_6H_{11}NO$. *Bildung*. Entsteht neben Leucin und Tyrosin beim K von Albuminaten mit verd. H_2SO_4 (LIMPRICHT, HESSE, A. 116, 201; ERLÉNMEYER 119, 37) oder bei der Einwirkung von wässrigem Brom darauf (HLASIWETZ, HABER, A. 159, 328). — Mikroskopische, rhombische Nadeln, in kaltem Wasser unlöslich, löslich in siedendem. Löslich in kaltem Alkohol. Schmilzt beim Erhitzen und sublimirt in charakteristisch wolliger Form. Säuren und Alkalien sind ohne Wirkung (THUDICHUM, J. 1870, 800).

Ein mit obigem offenbar isomeres Leucinimid erhielt KOHLER (A. 134, 369) durch Erhitzen von α -Amidoisobutylelessigsäure im Salzsäureströme auf 220—230°. Es entsteht auch, neben Benzoylleucin, beim Erhitzen von Leucin mit Benzoessäure auf 200° (DEBOS, Bl. 30, 481). Dasselbe krystallisirt aus Alkohol in feinen Nadeln, die beim Erhitzen ohne zu schmelzen in Flocken sublimiren. In H_2O , NH_3 , Kalilauge und verdünnten Säuren, auch beim Kochen, so gut wie unlöslich. Reichlich löslich in kochendem Alkohol.

7. α -Amidoönanthensäure $C_7H_{15}NO_2 = C_6H_{11}.CH_2(NH_2).CO_2H$.

Bildung. Aus Bromönanthensäure und alkoholischem Ammoniak bei 100° (HELMHOLTZ, A. 8, 1168). — Sechseckige Tafeln oder ovale Blättchen. In kaltem Wasser schwer, leicht in heissem löslich, nicht in absolutem Alkohol. — $Cu(C_7H_{14}NO_2)_2$. Dunkelblau, amorph. In H_2O , NH_3 und Alkohol fast unlöslich. — $HCl.C_7H_{15}NO_2$. Prismen, in Wasser und Alkohol leicht löslich.

8. α -Amidocaprylsäure $C_8H_{17}NO_2 = C_6H_{13}.CH(NH_2).CO_2H$.

Bildung. Aus Oenantholammoniak, HCl und HCl (ERLÉNMEYER, SIGEL, A. 344). — *Darstellung*. Oenantholammoniak wird mit dem gleichen Vol. wasserfreier Essigsäure gemischt und nach 18 Stunden das 4fache Volumen 10procentiger HCl zugefügt. Man kocht 18 Stunden lang am Kühler, dampft auf dem Wasserbade bis auf $\frac{1}{3}$ ein und fällt mit NH_3 . Die gefällte Säure wird aus Wasser umkrystallisirt. — Perlmutterglänzende Blättchen in 150—160 Thln. siedendem Wasser löslich, nur spurenweise in Alkohol oder Aether. Verflüchtigt sich beim Erhitzen ohne zu schmelzen. Die Verbindungen mit Säuren werden durch H_2O zerlegt.

$Cu(C_8H_{16}NO_2)_2$. Blauer krystallinischer Niederschlag. — $HCl.C_8H_{17}NO_2$. Platte Nadeln. — $HNO_3.C_8H_{17}NO_2$. Monokline Krystalle. — $H_2SO_4(C_8H_{17}NO_2)_2$. Vierseitige Tafeln, wird leicht von Wasser zersetzt.

Amid der Amidocaprylsäure $C_8H_{18}N_2O = C_6H_{13}.CH(NH_2).CO.NH_2$ (ERLÉNMEYER, SIGEL, A. 177, 128). *Bildung*. Aus dem Nitril, durch Einleiten von Salzsäuregas in dessen wässrige Lösung, ohne abzukühlen. Der erhaltene Niederschlag des salzsauren Salzes wird aus Alkohol umkrystallisirt, durch NH_3 zerlegt und die Lösung mit Aether ausgeschüttelt. — Krystallinisch, reagirt stark alkalisch, zieht CO_2 aus der Luft an und fällt beim Kochen mit verdünnter HCl in Amidocaprylsäure und NH_4Cl .

$HCl.C_8H_{18}N_2O$. Kleine flache Säulen. — $(HCl.C_8H_{18}N_2O)_2.PtCl_4$. Vierseitige Tafeln. In Wasser ziemlich schwer löslich, leichter in Alkohol. — Aus dem salzsauren Salz wird mit Natriumdicarbonat das Salz einer complicirten Carbaminsäure gefällt. $(C_8H_{18}N_2O)_2.CO.C_8H_{17}N_2O.CO.O(C_8H_{19}N_2O)$. Die Lösung dieses Salzes giebt erst beim Kochen mit $BaCl_2$ einen Niederschlag von $BaCO_3$.

Nitril der Amidocaprylsäure $C_8H_{16}N_2 = C_6H_{13}.CH(NH_2).CN$. *Bildung*. Man stellt, neben Imidocaprylnitril, aus Oenantholammoniak und HCl (ERLÉNMEYER, SIGEL, A. 177, 125). — *Darstellung*. Man schüttelt in einem Stöpselglase 90 g Oenantholammoniak mit 160 g 20procentiger Blausäure. Nach 6—8 Minuten wird abgekühlt und die wässrige Lösung von der öligen getrennt. Man schüttelt hierauf das Oel mit 160 g 5procentiger HCl , lässt die salzsaure Lösung abfließen und schüttelt das Oel nochmals mit 100 g HCl . Das nicht emulgisirte Oel ist Imidocaprylonitril. Aus der salzsauren Lösung entfernt man suspendirtes Imidocaprylonitril durch Ausschütteln mit Aether und neutralisirt dann genau mit NH_3 . Es fällt ein Oel hinfällt, das man in Aether aufnimmt. Die ätherische Lösung wird über $CaCl_2$ entwässert und das Oel mit HCl -Gas behandelt. Hierdurch wird salzsaures Amidocaprylonitril gefällt, aus welchem durch Erhitzen mit NH_3 das freie Amidonitril abgeschieden werden kann. — Eigenthümlich riechendes Oel, bei — 5 bis — 6° fest, aber bei 0° wieder flüssig. In Wasser fast unlöslich, in Alkohol und Aether in jedem Verhältniss löslich. Löst sich leicht in sehr verdünnter Salzsäure. Beim Erwärmen mit concentrirter HCl auf 70—80° geht es in Amidocaprylamin über.

schon damit in freie Amidocaprylsäure über. Zerfällt beim Aufbewahren in NH_3 und caprylonitril. — $\text{HCl} \cdot \text{C}_8\text{H}_{16}\text{N}_2$. Sechseckige Blättchen, sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in absolutem Aether. — $(\text{C}_8\text{H}_{16}\text{N}_2 \cdot \text{HCl})_2 \cdot \text{PtCl}_4$. Gelbe Blättchen, in Wasser unlöslich, leicht löslich in Alkohol.

docaprylsäure $\text{C}_{16}\text{H}_{31}\text{NO}_4 = \begin{array}{c} \text{C}_8\text{H}_{13} \quad \text{C}_8\text{H}_{13} \\ | \quad | \\ \text{CH} \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{CH} \\ | \quad | \\ \text{CO}_2\text{O} \quad \text{CO}_2\text{H} \end{array}$ (ERLENMEYER, SIGEL). *Bildung.*

aus dem Nitril und rauchender Salzsäure bei 100° , neben Imidocaprylimid. Aus dem Nitril wird die Imidosäure durch Soda ausgezogen. — Krystallpulver, in kaltem Wasser unlöslich, in Alkohol fast unlöslich, wenig löslich beim Kochen. Schmilzt bei $210-215^\circ$ unter Zersetzung. Kochende 20procentige Salzsäure ist ohne Wirkung. Mit rauchender Salzsäure zerfällt bei 180° in Amidocaprylsäure und Oenanthol. — $\text{Ca}(\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{NO}_4)_2$. Krystallinischer Niederschlag.

Imidocaprylsäure $\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_2 = \begin{array}{c} \text{C}_8\text{H}_{13} \quad \text{C}_8\text{H}_{13} \\ | \quad | \\ \text{CH} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH} \\ | \quad | \\ \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \end{array}$. *Bildung.* Aus dem Nitril

mit concentrirter HCl bei 100° , neben der freien Imidosäure (ERLENMEYER, SIGEL). In kaltem Wasser unlöslich, in siedendem spurenweise löslich. Leicht löslich in Alkohol oder Aether. — $\text{HCl} \cdot \text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_2$. *Darstellung.* Durch Einleiten von HCl in die Lösung des Imids. — Mikroskopische Nadeln; wird durch kochendes Wasser in seine Bestandtheile zerlegt. Geht beim Kochen mit conc. Kalilauge völlig in Imidocaprylsäure über. **Nitril der Imidocaprylsäure** $\text{C}_{16}\text{H}_{29}\text{N}_3$. *Bildung.* Aus Oenantholammoniumnitril (s. Nitril der Amidocaprylsäure). $2\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O} + 2\text{CNH} + \text{NH}_3 = \text{C}_{16}\text{H}_{29}\text{N}_3 + \text{H}_2\text{O}$ (ERLENMEYER, SIGEL). — Oel, erstarrt bei $+5$ bis $+6^\circ$ krystallinisch. In H_2O unlöslich, leicht in Alkohol und Aether. Zerfällt beim Kochen mit AgNO_3 in Oenanthol, AgCN und beim Kochen mit 20procentiger Salzsäure in Amidocaprylsäure, HCl , Blausäure und Ameisensäure. — $\text{HCl} \cdot \text{C}_{16}\text{H}_{29}\text{N}_3$. Krystalle, löslich in Alkohol, wird durch Wasser in seine Bestandtheile zerlegt.

oearachinsäure $\text{C}_{20}\text{H}_{39}(\text{NH}_2)_2\text{O}_2$.

Bildung. Aus Nitroarachinsäure und SnCl_2 (TASSINARI, B. 11, 2031). — Schmelzp.: 100° . Unlöslich in Aether, mehr in Alkohol. Verbindet sich nicht mit Basen und

XXXII. Schwefelderivate der Fettsäuren.

Existiren Derivate des zwei- und des sechswerthigen Schwefels. Zweiwerthiger Schwefel in den Thiosäuren $\text{C}_n\text{H}_{2n+1} \cdot \text{COSH}$, welche durch Austausch von OH in der Carboxylgruppe gebildet werden. Wahrscheinlich wird es möglich sein, das zweite Sauerstoffatom des Carboxyls gegen Schwefel auszuwechseln; wenigstens existiren analoge Körper in der aromatischen Reihe. — In den Fettsäuren der Fettsäuren $(\text{SO}_3\text{H}) \cdot \text{C}_n\text{H}_{2n} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ ist sechswerthiger Schwefel enthalten. Sulfonsäuren analoge Körper z. B. $\text{CH}_2 \begin{array}{l} \text{SO}_3\text{OH} \\ \diagdown \\ \text{COOH} \end{array}$ sind bis jetzt nicht dargestellt. Thiosäuren mit dem SH -Rest im Alkoholradikal, z. B. $\text{CH}_2(\text{SH}) \cdot \text{CO}_2\text{H}$ sind als Subprodukte der Oxysäuren $\text{C}_n\text{H}_{2n}(\text{OH}) \cdot \text{CO}_2\text{H}$ bei diesen beschrieben.

1. Thiosäuren $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{SO} = \text{C}_n\text{H}_{2n+1} \cdot \text{CO} \cdot \text{SH}$.

1. Behandeln der Fettsäuren mit P_2S_5 wird der Sauerstoff der HO -Gruppe gegen Schwefel ausgetauscht (KEKULÉ, A. 90, 309). Leichter erhält man die Thiosäuren bei Wirkung von Säurechloriden auf KHS . Wendet man Mercaptane oder Mercaptane an, so entstehen die Ester der Thiosäuren. Thiosäuren werden auch gebildet beim Zersetzen der zusammengesetzten Ester der Phenole mit alkoholischem KHS (KEKULÉ, 116). $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 + \text{KHS} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{SK} + \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{OH}$. Wahrscheinlich giebt Zersetzung der Alkylisothiäcetamide durch die theoretische Menge (titrirter) Salzsäure ein gutes Mittel ab zur Darstellung von Thiosäureestern. $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{S} \cdot \text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_3 \cdot \text{CS} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5 + \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$ (WALLACH, BLEIBTRET, B. 12, 1062). Thiosäuren sind unangenehm riechende Flüssigkeiten von niedrigerem Siedepunkte als die entsprechenden Fettsäuren. Ihre Salze der schweren Metalloxyde zerfallen leicht bei Erhitzen in Schwefelmetallen. Die Ester werden durch concentrirte Kalilauge in

Mercaptan und Fettsäuren zerlegt: $\text{CH}_3\text{CO.S.C}_2\text{H}_5 + \text{KOH} = \text{CH}_3\text{CO.K} +$ (MICHLER, A. 176, 184). Der Sauerstoff der Thiosäuren kann durch den Imid ersetzt werden. Von den so gebildeten Thioimidsäuren z. B. $\text{CH}_3\text{C(NH)SH}$ nur die Ester [z. B. $\text{CH}_3\text{C(NH).SC}_2\text{H}_5$] existenzfähig (s. Thiacetanilid).

1. Thioameisensäure $\text{CH}_2\text{OS} = \text{H.CO.SH}$ (?).

Bildung. Beim Erhitzen von Bleiformiat im Schwefelwasserstoffstrom bei 300° (WÖHLER, A. 91, 125). Entsteht nicht aus Ameisensäure und P_2S_5 (H. 126, 68). — Feine Nadeln, unlöslich in Wasser, kaum löslich in kaltem. Schmilzt bei 120° und sublimiert. Salzsäure und Alkalien sind ohne Wirkung (PRICHT, A. 97, 361). Die Analysen entsprechen nicht der Formel CH_2SO ; sie einen bedeutenden Ueberschuss an Kohlenstoff und Wasserstoff.

Ester der gechlorten Thioameisensäure $\text{C}_2\text{H}_5\text{ClOS} = \text{Cl.CO.S.C}_2\text{H}_5$ (S. J. pr. [2] 7, 252). *Bildung.* Aus CO.Cl_2 und Mercaptan. — Schwach nach M riechende Flüssigkeit. Siedep.: 136° ; spec. Gew. = 1,184 bei 16° . Zerfällt mit alkoholat in KCl und $\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{SC}_2\text{H}_5 \end{smallmatrix}$ und mit Ammoniakgas in Salmiak und NH_4Cl .

2. Thioessigsäure (Thiacetsäure) $\text{C}_2\text{H}_4\text{OS} = \text{CH}_3\text{CO.SH}$.

Bildung. Aus Chloracetyl und KHS (JAQUEMIN, VOSSELMANN, J. 1859, 35). Erhitzen von Bleiacetat mit entwässertem Natriumhyposulfit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (FRÖHDE, 543). — *Darstellung.* 300 g P_2S_5 und 108 g Eisessig werden in eine Retorte gegeben, erhitzt, bis die Reaktion eintritt. Man entfernt dann das Feuer, weil alle Thioessigsäure die frei werdende Wärme von selbst überdestilliert (KEKULÉ, LINNEMANN, A. 123, 124). Stechend nach Essigsäure und H_2S riechende Flüssigkeit. Siedep.: 93° ; spec. Gew. 1,074 bei 10° . Wird bei -17° nicht fest. Löst sich in Wasser, besonders in Alkohol. Concentrirte Salpetersäure wirkt explosionsartig ein: es wird gebildet. Zersetzt sich beim Kochen mit P_2S_5 . Für sich im Rohr auf 180° erhitzt, werden Schwefel und H_2S abgeschieden. PCl_5 wirkt nach der Gleichung: $\text{SH} + \text{PCl}_5 = \text{C}_2\text{H}_3\text{O.Cl} + \text{HCl} + \text{PSCl}_3$. Starke Säure.

Salze: ULRICH, A. 109, 275. $\text{Na.C}_2\text{H}_3\text{OS} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. — KÄ. Leicht in Wasser lösliche Krystalle. — $\text{Ca}\bar{\text{A}}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. — $\text{Sr}\bar{\text{A}}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. Rhombische Krystalle. — $\text{Ba}\bar{\text{A}}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$. Orthorhombische Krystalle (?). Löslich in Alkohol. — $\text{Pb}\bar{\text{A}}_2$. Schwere Nadeln. Scheidet sehr bald PbS aus. — Das Quecksilberoxydsalz ist ein weißer Niederschlag, der sehr bald schwarz wird durch Bildung von HgS .

Methylester $\text{CH}_3\text{C}_2\text{H}_3\text{OS}$. *Bildung.* Aus Bromacetyl und Methylsulfid (CAHOURS, Bl. 25, 562). $\text{C}_2\text{H}_3\text{O.Br} + 2(\text{CH}_3)_2\text{S} = \text{CH}_3\text{C}_2\text{H}_3\text{OS} + \text{S}(\text{CH}_3)_2\text{Br}$. — Siedep.: $62-68^\circ$ (C.); $95-96^\circ$ (WALLACH, BLEIBTREU, B. 12, 1062).

Aethylester $\text{C}_2\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_3\text{OS}$. *Bildung.* Aus $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCl}$ und $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$, ab oder aus Essigäther und P_2S_5 (MICHLER, A. 176, 182). — Unangenehm riechende Flüssigkeit. Siedep.: $116,0-116,2^\circ$ bei 749,3 mm (BECKMANN, J. pr. [2] 17, 461). Liefert bei Oxydation mit verdünnter Salpetersäure Aethylsulfonsäure (LUKASCHEWICZ, Z. 18). Uebermangansaures Silber oxydirt zu Essigsäure und Aethylsulfonsäure (BECKMANN, J. pr. [2] 17, 461).

Normalpropylester $\text{C}_3\text{H}_7\text{C}_2\text{H}_3\text{OS}$. Siedep.: $135-137^\circ$ (WALLACH, BLEIBTREU, B. 12, 1062).

Isopropylester $\text{C}_3\text{H}_7\text{C}_2\text{H}_3\text{OS}$. Siedep.: $124-127^\circ$ (W., B.).

Isobutylester $\text{C}_4\text{H}_9\text{C}_2\text{H}_3\text{OS}$. Siedep.: $148-150^\circ$ (W., B.).

Anhydrid $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{S}$. *Bildung.* Aus Essigsäureanhydrid und P_2S_5 (K. 1859, 35) oder aus $\text{C}_2\text{H}_3\text{O.Cl}$ und K_2S (JAQUEMIN, VOSSELMANN); bei der Destillation von essigsaurem Blei (KEKULÉ, LINNEMANN). — Flüssig, Siedep.: 121° . Unlöslich in Wasser. Zerfällt mit kaltem Wasser langsam in Essigsäure und Thioessigsäure. Verdünnte Salpetersäure oxydirt zu (Essigsäure und) Schwefelsäure.

Acetyldisulfid $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2\text{S}_2 = \text{CH}_3\text{CO.S.S.CO.CH}_3$ (KEKULÉ, LINNEMANN, A. 123, 278). *Bildung.* Aus thioessigsäurem Salz und Jod; bei der Elektrolyse der Thioessigsäure (BUNGE, B. 3, 297); aus Thiacetsäureanhydrid (in ätherischer Lösung) und Jod (BECKMANN, J. pr. [2] 17, 465). — Krystalle, Schmelzp.: 20° . Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol oder CS_2 . Zerfällt mit kaltem Wasser langsam, rasch beim Erhitzen oder durch Alkalien in Schwefel und Thioessigsäure. Zersetzt sich bei der Destillation unter Abgabe von Thioessigsäure.

Amid der Dithioessigsäure $\text{C}_2\text{H}_6\text{NS} = \text{CH}_3\text{CS.NH}_2$ (BERNTSEN, A. 1859, 35). *Bildung.* Aus Acetonitril und H_2S . — *Darstellung.* Aus Acetamid und P_2S_5 (B. 11, 340). — Monosymmetrische Tafeln oder Prismen (aus Aether). Schmelzp.: $108,5^\circ$. In Wasser sehr leicht, in Alkohol leicht löslich. Giebt mit HgCl_2 ein

liche, in Nadeln krystallisierende Verbindung. Sehr leicht veränderlich: Säuren oder Basen zerlegen das Thioamid in Essigsäure, NH_3 und H_2S . Mit Silberlösung entsteht sofort ein Niederschlag von Ag_2S .

Amid der Nitrodithioessigsäure $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_2\text{S} = \text{CH}_3(\text{NO}_2)_2\text{CS.NH}_2$ (STEINER, *B.* 1177; 9, 779). *Bildung.* Trocknes Knallquecksilber wird unter absolutem Aether durch trocknen H_2S zerlegt. $\text{CHg}(\text{NO}_2)_2\text{CN} + 2\text{H}_2\text{S} = \text{CH}_3(\text{NO}_2)_2\text{CS.NH}_2 + \text{HgS}$. -- Mikroskopische Krystallnadeln. In Wasser unlöslich, löslich in Aether und Alkohol. Verpufft unter H_2O . Zerfällt in ätherischer Lösung mit H_2S in Rhodanammmonium und Oxalsäure. $\text{CH}_3(\text{NO}_2)_2\text{CSNH}_2 + \text{H}_2\text{S} = 2\text{NH}_4\text{CNS} + \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 + \text{S}$. Zersetzt sich beim Erwärmen in Wasser: $\text{CH}_3(\text{NO}_2)_2\text{CSNH}_2 = \text{CO}_2 + \text{NH}_4\text{CNS}$.

Thiopropionsäure $\text{C}_3\text{H}_6\text{OS} = \text{C}_2\text{H}_5\text{.CS.OH}$.

Bildung. Beim Kochen von Propionitril $\text{C}_2\text{H}_5\text{.CN}$ mit alkoholischem KHS , im Schwefelwasserstoffstrome, entsteht β -thiopropionsaures Natrium $\text{NaC}_2\text{H}_5\text{.CS.O}$ + H_2O . Das Salz krystallisiert, entwickelt mit POCl_3 das Chlorid $\text{C}_2\text{H}_5\text{.CS.Cl}$ und giebt mit Zucker einen ziemlich löslichen Niederschlag, der in der Kälte beständig ist (Unterschied von α -thiopropionsaurem Blei) (DUPRÉ, *Bl.* 29, 304).

Thiobuttersäure $\text{C}_4\text{H}_8\text{OS} = \text{C}_3\text{H}_7\text{.CO.SH}$.

Bildung. Aus Buttersäure und P_2S_5 (ULRICH, *J.* 109, 280). -- Unerträglich riechende Flüssigkeit. Siedep.: 130° . In H_2O wenig, leichter in Alkohol löslich.

$\text{Pb.C}_4\text{H}_8\text{OS}$ voluminöser Niederschlag, löslich in viel siedendem Wasser und auch in Alkohol, daraus beim Erkalten krystallisierend.

Thetinkörper $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{SO}_3 = (\text{OH})\text{S}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})\text{.C}_n\text{H}_{2n}\text{.CO}_2\text{H}$.

Die Bromessigsäure verbindet sich direkt mit Alkylsulfiden $(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})_2\text{S}$, und zwar mit den niederen Sulfiden $(\text{CH}_3)_2\text{S}$, weit leichter als mit höheren Sulfiden $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}$. $\text{H}_2\text{CBr} + \text{CH}_3\text{Br.CO}_2\text{H} = \text{Br.S}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$. Die Verbindungen sind nicht als einfache Additionsprodukte zu betrachten, weil in ihnen das Brom gegen andere Gruppen (O , Säurereste) ausgetauscht werden kann. Die Thetine sind den Sulfinen $\text{S}(\text{CH}_3)_2(\text{OH})$ analoge Körper, nur sind sie weit weniger basisch (sie verbinden sich nicht mit CO_2 oder HCl), da sie einen Säurerest enthalten. Von starker Salpetersäure werden sie in Sulfonsäuren $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{SO}_3\text{H}$ übergeführt (LETTS, *J.* 1878, 683). Eine analoge Umlagerung von Alkylsulfiden an Jodessigsäure findet nicht statt.

Dimethylthetin $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{SO}_3 = (\text{OH})\text{S}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$. *Bildung.* Aus dem Bromid mit Silberoxyd (BROWN, LETTS, *J.* 1878, 682). Große, zerfließliche Krystalle. Weniger in Alkohol löslich als in Wasser. Schwache Base. -- Geht bei ständigem Stehen im Vacuum, über Schwefelsäure, in das Anhydrid $\text{C}_4\text{H}_8\text{SO}_3$ über. -- Zerfällt beim Erhitzen in Trimethylsulfincarbonat und CO_2 . $2\text{C}_4\text{H}_{10}\text{SO}_3 = [\text{S}(\text{CH}_3)_3]\text{CO}_2 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$. -- Wird durch starke Salpetersäure in Methylsulfonsäure $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ und Methylsulfon CH_3SO_2 übergeführt. Mit KMnO_4 entsteht nur Methylsulfon (LETTS, RICHARDSON, *J.* 188, 684). -- Die Salze sind wenig löslich in Alkohol (BROWN, LETTS, *J.* 1878, 681).

Chlorid $\text{C}_4\text{H}_8\text{SO}_3\text{.Cl}$. *Bildung.* Aus dem Sulfat mit BaCl_2 . Krystallinisch zerfließlich. $\text{C}_4\text{H}_8\text{SO}_3\text{.Cl.PtCl}_5$ orangefarbene Nadeln. $\text{C}_4\text{H}_8\text{SO}_3\text{.Br}$ große rechtwinklige Blättchen aus Alkohol. Zerfließlich. Unlöslich in Aether. Wird durch Zinkstaub oder Zinksalzsäure in HBr , Essigsäure und Methylsulfid gespalten. Zerfällt beim Erhitzen in Methylglykolsäure, Brommethyl und Trimethylsulfimbromid. $2\text{C}_4\text{H}_8\text{SO}_3\text{.Br} = \text{S}(\text{CH}_3)_3\text{CO}_2\text{H} + \text{H}_2\text{Br} = \text{CH}_3\text{S}$ (LETTS, *J.* 1878, 684). -- Löst Bleioxydhydrat, dabei das in Blättchen krystallisierende Salz $\text{C}_4\text{H}_8\text{SO}_3\text{.2PbBr}_2$ liefernd. $(\text{C}_4\text{H}_8\text{SO}_3\text{.Br})_2\text{PtBr}_6$. $\text{C}_4\text{H}_8\text{SO}_3$ scheidet sich beim langsamen Verdunsten einer mit HJ versetzten Dimethylthetinlösung in krystallinischen Blättchen ab. -- Bleibt die Base längere Zeit mit verdünnter Jodwasserstoffsäure in Berührung, so zerfällt sie in das Superjodid $\text{C}_4\text{H}_8\text{SO}_3\text{.J}_2$, in dem Kaliumpermanganat dadurch in Krystallen. -- Beim Erwärmen von Dimethylthetin mit HJ wird Jod frei. $\text{C}_4\text{H}_8\text{SO}_3\text{.HNO}_3$ große Blättchen. $\text{C}_4\text{H}_8\text{SO}_3\text{.H}_2\text{SO}_4$. *Descomposition.* Aus dem Bromid mit As_2SO_4 . Krystallinisch, nicht zerfließlich. -- Zerfällt bei der Destillation in Trimethylsulfinsulfat und CO_2 . $\text{C}_4\text{H}_8\text{SO}_3\text{.H}_2\text{SO}_4 = [\text{S}(\text{CH}_3)_3]\text{SO}_4 + 2\text{CO}_2$.

Äthylester. Das Bromid des Dimethylthetinäthylesters $\text{Br.S}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ entsteht aus Bromessigsäureäthylester und Methylsulfid (LETTS, CORNELL, *J.* 1878, 685). Bildet äußerst hygroskopische in Alkohol sehr leicht lösliche Blättchen. Beim Behandeln mit Silberoxyd scheint sofort freies Dimethylthetin $(\text{OH})\text{S}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ zu entstehen. $\text{Br.S}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5\text{.PtCl}_5$ krystallinischer Niederschlag; krystallisiert aus kaltem Wasser in hellorangefarbenen Blättchen.

Diäthylthetinbromid $C_8H_{13}SO_2Br = Br.S(C_2H_5)_2.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Aus Essigsäure und Aethylsulfid (LETTS, J. 1878, 683). — Große Prismen (aus Alkohol). löslich in Wasser und Alkohol, nicht in Aether. — Giebt beim Kochen mit Bleioxyd Krystalle von $C_8H_{12}SO_2.2PbBr_2$. — Das Bromid liefert bei der Oxydation durch Säure Aethylsulfonsäure. — $(C_8H_{13}SO_2Cl)_2.PtCl_4$.

Dipropylthetinbromid $C_8H_{17}SO_2Br = BrS(C_3H_7)_2.CH_2.CO_2H$. Liefert mit Pb oder $PbCO_3$ gekocht zwei in Nadeln krystallisierende Verbindungen $C_8H_{16}SO_2.2$ und $C_8H_{16}SO_2.3PbBr_2$ (LETTS).

Diisobutylthetinbromid $C_{10}H_{21}SO_2Br$. Liefert mit $Pb(OH)_2$ zwei Verbindungen $C_{10}H_{20}SO_2.3PbBr_2$ und $C_{10}H_{20}SO_2.5PbBr_2$ (LETTS).

Diisoamylthetinbromid $C_{12}H_{25}SO_2Br$ giebt mit $Pb(OH)_2$ keine feste Verbindung (LETTS).

2. Sulfonsäuren $C_nH_{2n-1}O_2.SO_3H$.

Schwefelsäureanhydrid verbindet sich direkt mit den Fettsäuren zu zweibasischen Sulfonsäuren, die sehr beständig sind, und deren Salze sich größtentheils sehr leicht in Wasser lösen. Das Schwefelsäureanhydrid lagert sich dabei an das mit dem Calcium verbundene Kohlenstoffatom an (HEMILIAN, A. 176, 1), wirkt also dem Chlor analog. Statt des Schwefelsäureanhydrids kann man bequemer das erste Chlorid der Schwefelsäure SO_3HCl anwenden. Die Sulfonsäuren entstehen ferner bei der Oxydation der Thioglykolsäuren $C_nH_{2n}O_2S$ mit Salpetersäure (CARIUS, A. 124, 43). $CH_3(SH) + O_3 = (SO_3.OH).CH_2.CO_2H$ und beim Kochen der substituirten Fettsäuren mit Natriumsulfit (STRECKER, A. 148, 90). $CH_2Cl.CO_2H + K_2SO_3 = CH_2(SO_3H).CO_2K + KCl$. — Behandeln der Sulfonsäuren mit überschüssigem Schwefelsäureanhydrid wird CO_2 abgeschieden und eine zweibasische (Alkohol-)Sulfonsäure gebildet (BUCKTON, HOFMAN, A. 100, 144). $(SO_3H).CH_2.CO_2H + SO_3 = (SO_3H).CH_2.(SO_3H) + CO_2$.

Das erste Glied der Reihe — Sulfoameisensäure $(SO_3H).CO_2H$ — ist noch nicht dargestellt.

1. Sulfoessigsäure $C_2H_3SO_3 = (SO_3H).CH_2.CO_2H + 1\frac{1}{2}H_2O$.

Bildung. Aus Chloracetyl und Ag_2SO_4 bei 120° (KÄMMERER, CARIUS, A. 131). — *Darstellung.* Man leitet SO_3 in Eisessig, erwärmt, verdünnt mit Wasser und neutralisirt mit $BaCO_3$ (MEISENS, A. 52, 276). — Eisessig und SO_3HCl werden auf 140° erhitzt (BAUMSTARK, A. 140, 81). — Chloressigsäure wird mit Kaliumsulfidlösung am Kühler gekocht, die Flüssigkeit eingedampft und mit Alkohol das rohe Sulfosalz ausgezogen. Es wird mit Alkohol gewaschen und zerlegt (COLLMANN, A. 148, 109). Zweckmäßiger wendet man Ammoniumsulfid an und entfernt den gebildeten Salmiak durch Kochen mit Bleioxyd (HEMILIAN, A. 168, 145). — Krystallisiert beim langsamen Verdunsten in der Kälte in zerfließlichen Krystallen $C_2H_3SO_3 + 1\frac{1}{2}H_2O$; bleibt aber auch oft lange syrupartig. Schmelzp.: 62° . Bei der Einwirkung von PCl_5 auf das Natriumsalz entsteht das Chlorid der gechlorten Sulfoessigsäure (MEISENS, B. 6, 659). $C_2H_3NaSO_3 + 3PCl_5 = CHCl(SO_3Cl).CO.Cl + PCl_3 + 2POCl_3 + HCl$ (?)

Salze: MEISENS.

$K.C_2H_3SO_3$. Dicke, sechsseitige Tafeln. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser (ANDERSON, B. 13, 1425). — $K_2.C_2H_3SO_3 + H_2O$. Nadeln und kurze Prismen. — $BaA + H_2O$. Lösliche Blättchen. — PbA_2 . Krystallwarzen. — $Ag_2A + H_2O$.

Aethylsulfoessigsäure $C_4H_7SO_3 = (SO_3H).CH_2.CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Beim Erhitzen von HCl durch das in absolutem Alkohol suspendirte Silbersalz der Sulfoessigsäure (MEISENS). — Syrup. Löslich in Wasser. — Das Silbersalz $C_4H_7O_2(C_2H_5)SO_3Ag$ krystallisiert in Blättchen, ist zerfließlich, schmilzt bei 100° und löst sich in absolutem Alkohol.

Aus Essigsäureanhydrid und SO_3HCl soll (BAUMSTARK, A. 140, 83) eine zweibasische Säure $C_2H_4SO_4$ entstehen. Dieselbe ist wohl nur eine Gemenge von Sulfoessigsäure und Disulfometholsäure $CH_4S_2O_6$.

Sulfochloroessigsäure $C_2H_3ClSO_3 = (SO_3H).CHCl.CO_2H$ (RATHKE, A. 161). *Bildung.* Beim Kochen von Trichloroessigsäure mit Kaliumsulfid erhält man das Salz $K_2.C_2HClSO_3 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Quadratoctaeder, in Wasser außerordentlich löslich; krystallisiert nicht beim Kochen mit concentrirter Kalilauge.

Chlorid der Sulfochloroessigsäure $C_2HCl_3SO_3 = (SO_3Cl).CHCl.CO.Cl$ (SEIGLER, B. 6, 659). *Bildung.* Aus PCl_5 und sulfoessigsäurem Natrium. — Flüssig, Siedepunkt $130-135^\circ$ bei 150 mm. Wird durch Zinn und Salzsäure zu Thioglykolsäure $(SEIGLER, B. 6, 659)$ reducirt. Zerfällt mit Wasser in Sulfoessigsäure, CO_2 , HCl und CCl_3SO_3Cl . Die auffallende Reaktion kann zwar durch die Gleichung $3C_2HCl_3SO_3 + 5H_2O = 2C_2H_4SO_4 + 3HCl + 3CO_2$ ausgedrückt werden.

$\text{S}_2\text{O}_3 + \text{CO}_2 + 5\text{HCl}$ veranschaulicht werden, es ist aber wahrscheinlicher, dass das saure Chlorid der Sulfochloroessigsäure ein Gemenge verschiedener Körper ist.

Disulfoessigsäure $\text{C}_2\text{H}_4\text{S}_2\text{O}_6 = (\text{SO}_3\text{H})_2\text{CH}\cdot\text{CO}_2\text{H}$ (RATHKE, A. 161, 154). Gießt in eine 80° warme, concentrirte Lösung von Kaliumsulfid allmählich eine concentrirte Lösung von Chloralhydrat, so krystallisirt beim Erkalten ein Doppelsalz von Disulfoessigsäurealdehyd, und aus dem Filtrat erhält man, beim weiteren Abdampfen, ein Doppelsalz der Mono- und Disulfochloroessigsäurealdehyde.

a) Doppelsalz des Disulfoessigsäurealdehyds $(\text{SO}_3\text{K})_2\text{CH}\cdot\text{COH} + \text{H}\text{KSO}_3 + \text{H}_2\text{O}$. Krystallisirt in schwerlöslichen, sehr kleinen Krystallwarzen oder mit $2\text{H}_2\text{O}$ in rhombischen Prismen. Seine Bildung ergibt sich aus der Gleichung: $\text{C}_2\text{HCl}_3\text{O} + 4\text{K}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} = [(\text{SO}_3\text{K})_2\text{CH}\cdot\text{COH} + \text{KHSO}_3] + 3\text{KCl} + \text{K}_2\text{SO}_4$. Zerfällt beim Kochen mit K_2CO_3 in disulfomethylenes Salz, Formiat und Sulfid: $(\text{SO}_3\text{K})_2\text{CH}\cdot\text{CHO}\cdot\text{KHSO}_3 + \text{K}_2\text{CO}_3 = \text{CH}_2(\text{SO}_3\text{K})_2 + \text{K}\cdot\text{CHO}_2 + \text{SO}_2 + \text{CO}_2$. — Beim Behandeln mit Brom oder Kochen mit Salzsäure wird das Kaliumsalz zerstört, und man erhält das freie Salz: $(\text{SO}_3\text{K})_2\text{CH}\cdot\text{CHO} + \text{H}_2\text{O}$, kleine Prismen, in Wasser schwer löslich. — $(\text{SO}_3\text{Ba})_2\text{CH}\cdot\text{CHO} + 2\text{H}_2\text{O}$. *Darstellung.* Aus dem sulfidfreien Salz BaCl_2 . — Feine Nadeln.

b) Doppelsalz des Mono- und Disulfochloroessigsaldehyds $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_2\text{K}_7\text{S}_7\text{O}_{21} = [\text{K}_2\text{CCLCOH} + \text{KHSO}_3] + 2[(\text{SO}_3\text{K})\text{CHCl}\cdot\text{CHO} + \text{KHSO}_3] + 7\text{H}_2\text{O}$. — Große trikline Krystalle.

Kaliumsalz des Disulfobromessigsaldehyds $(\text{SO}_3\text{K})_2\text{CBr}\cdot\text{COH}$. *Bildung.* Aus dem (a) (s. oben) und Brom, in der Wärme (RATHKE). — Nadeln. Geht beim Aufkochen mit Kaliumsulfid wieder in das Salz (a) über. Zerfällt beim Kochen mit K_2CO_3 in Formiat und $(\text{SO}_3\text{K})_2$.

Mesopropionsäure $\text{C}_3\text{H}_6\text{SO}_3 = \text{CH}_3\text{CH}(\text{SO}_3\text{H})\text{CO}_2\text{H}$.

Bildung. Aus Propionsäure und SO_3HCl oder aus α -Chlorpropionsäure und $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ (RATOW, A. 173, 5). — Syrup. — $\text{Ca}\cdot\text{C}_3\text{H}_4\text{SO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ wird aus der wässrigen Lösung in Alkohol in Flocken gefällt. — $\text{Ba}\cdot\text{C}_3\text{H}_4\text{SO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$. Glänzende Schuppen. 100 Thle. H_2O bei 18° 7,45 Thle. wasserfreies Salz. In Alkohol schwer löslich.

Aldehyd der α -Sulfopropionsäure (Akroleinschweflige Säure) $\text{CH}_3\text{CH}(\text{SO}_3\text{H})$.

Eine Disulfidverbindung des Aldehyds $\text{CH}_3\text{CH}(\text{SO}_3\text{Na})\text{CH}(\text{OH})(\text{SO}_3\text{Na})$ entsteht aus Akrolein (s. d.) und NaHSO_3 (MÜLLER, B. 6, 1445).

Isobuttersäuren.

Sulfobuttersäure $\text{C}_4\text{H}_8\text{SO}_3 = \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{SO}_3\text{H})\text{CO}_2\text{H}$. (HEMILIAN, A. 176, 1).

Bildung. Aus Buttersäure und SO_3HCl oder aus α -Brombuttersäure und $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$. — Die Säure ist ein Syrup. Beim Behandeln des Ba-Salzes mit PCl_5 entsteht das Salz der α -Chlorbuttersäure. — $\text{Ca}\cdot\text{C}_4\text{H}_6\text{SO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ wird aus der gesättigten Lösung in absolutem Alkohol durch Aether in langen, feinen Nadeln gefällt (charakteristisch). Unlöslich in absolutem Alkohol. — $\text{Ba}\cdot\text{C}_4\text{H}_6\text{SO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$. Rhombische Blättchen. Unlöslich in absolutem Alkohol. 100 Thle. Wasser lösen bei 16° 7,11 Thle. wasserfreies Salz. — $\text{Zn}\cdot\text{C}_4\text{H}_6\text{SO}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$. — Kleine Prismen. — $\text{Pb}\cdot\text{C}_4\text{H}_6\text{SO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$. Amorph. — $\text{Cu}\cdot\text{C}_4\text{H}_6\text{SO}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$. Amorpher blaugrüner Firnis. Wird aus der wässrigen Lösung durch Alkohol gefällt. — $\text{Ag}_2\cdot\text{C}_4\text{H}_6\text{SO}_3$. Große quadratische Prismen. Löslich in Alkohol. Die wässrigen Lösungen zersetzen sich bei gewöhnlicher Temperatur.

Sulfobuttersäure $\text{CH}_3\text{CH}(\text{SO}_3\text{H})\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$. *Bildung.* Aus β -Chlorbuttersäure und $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ (HEMILIAN). — Durchsichtige, zerfließliche Gallerte. — $\text{Ba}\cdot\text{C}_4\text{H}_6\text{SO}_3$. Firnis. Wird durch Alkohol aus der wässrigen Lösung pulvrig gefällt. Auch die Pb- und Zn-Salze sind leicht lösliche Firnisse.

B. Ungesättigte Verbindungen.

Unter den ungesättigten Verbindungen erster Ordnung, d. h. solcher, welche sich von entsprechenden gesättigten Verbindungen nur um ein Minus von H_2 unterscheiden, sind zwei Kohlenstoffatome in doppelter Bindung enthalten. In den folgenden, wasserunlöslichen Reihen kommt die doppelte Bindung mehrfach vor, oder zwei C-Atome sind dreifach Bindung zusammengekettet. $\text{C}_2\text{H}_2 = \text{CH}_2\text{:C}\text{:CH}_2$ oder $= \text{CH}_2\text{C}\text{:C}\text{:CH}_2$. Eine allgemeine Eigenschaft ungesättigter Körper ist ihr Vermögen, Wasserstoff, Halogene, Haloidsäuren u. s. w. direkt aufzunehmen. Die mehrfache Bindung geht hierbei in einfache über. Besonders leicht geschieht dies mit Brom.

Von den Haloïdsäuren lagert sich HJ leichter als HBr und dieses wieder le HCl an ungesättigte Körper an.

I. Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} . (Alkylene.)

Bildung. Aus den Alkoholen $C_nH_{2n+2}O$ durch wasserentziehende Mittel (P_2O_5 , $ZnCl_2$); — aus den Haloïdäthern $C_nH_{2n+1}J$ u. s. w. durch Kochen mit schem Kali oder durch Erhitzen mit PbO auf $220-225^\circ$ (ELTEKOW, *Ж.* 10, 89); Auflösen von Gusseisen in HCl (HAHN, *A.* 129, 57; vgl. WILLIAMS, *B.* 6, 834 *J.* 1873, 299; 1874, 304). — Bei der Zersetzung complicirter organischer Verbindungen in der Hitze.

Die Anfangsglieder der Reihe sind Gase, dann folgen Flüssigkeiten, die Homologen sind fest. Die Carbüre C_nH_{2n} lösen sich kaum oder gar nicht leicht in Alkohol. Mit Cl, Br, J, HJ, HBr, $HClO$, H_2O , NO_2 verbinden sie sich. Eine Anlagerung von Wasserstoff gelingt nur auf indirektem Wege.

Die Alkylene C_nH_{2n} polymerisiren sich leicht, wenn sie mit Chlorzink oder Schwefelsäure zusammengebracht werden. Daher erhält man bei der Darstellung Alkylenen durch Behandeln der Alkohole $C_nH_{2n+2}O$ mit $ZnCl_2$ oder H_2SO_4 , neben Carbüren C_nH_{2n} , auch noch isomere Körper mit höherem Kohlenstoffgehalt. Hierbei eine Wechselwirkung ein zwischen dem gebildeten Alkylen und einem noch unveränderten Alkohols (BUTLEROW, *A.* 189, 65):

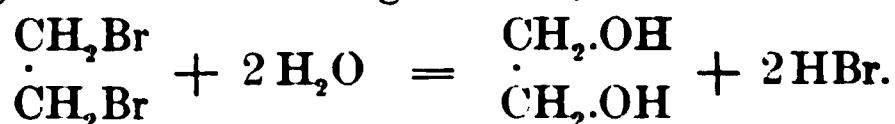
1.
$$\begin{array}{ccc} C_4H_{10}O - H_2O & = & C_4H_8 \\ \text{Trimethylcarbinol} & & \text{Isobutylen.} \end{array}$$
2.
$$\begin{array}{ccc} C_4H_8 + C_4H_{10}O & = & C_8H_{16} + H_2O \text{ und} \\ \text{Isobutylen Trimethylcarbinol} & & \text{Isodibutylen} \end{array}$$
3.
$$\begin{array}{ccc} C_8H_{16} + C_4H_{10}O - H_2O & = & C_{12}H_{24} \\ & & \text{Isotributylen.} \end{array}$$

Analog ist die folgende Bildung des Isodi- und -tributylens aus Isobutylen, Trimethylcarbinoljodür C_4H_9J und Kalk bei 100° (LERMONTOW, *A.* 196, 116):

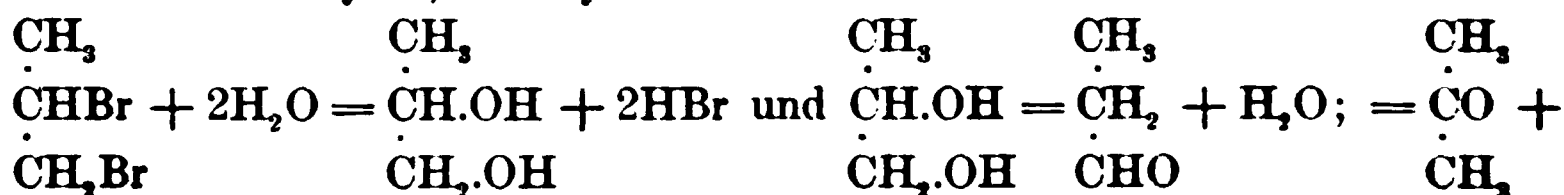
1.
$$\begin{array}{ccc} C_4H_8 + C_4H_9J - HJ & = & C_8H_{16} \text{ und} \\ (CH_3)_2C:CH_2 & & (CH_3)_2C:CH[C(CH_3)_3] \\ \text{Isobutylen} & & \text{Isodibutylen} \end{array}$$
 2.
$$\begin{array}{ccc} C_8H_{16} + C_4H_9J - HJ & = & C_{12}H_{24} \\ (CH_3)_2C:CH_2 & & (CH_3)_2C:CH[C(CH_3)_3] \\ \text{Isobutylen} & & \text{Isotributylen} \end{array}$$
- $$\begin{array}{ccc} (CH_3)_3C[(OH) + H]CH:C(CH_3)_2 & = & (CH_3)_3C.CH:C(CH_3)_2 + H_2O \\ \text{Trimethylcarbinol} & \text{Isobutylen} & \text{Isodibutylen.} \end{array}$$

Auch die Substitutionsprodukte der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} polymerisiren sich wie es scheint aber nur dann, wenn sie eine unsymmetrische Struktur besitzen (*A. B.* 12, 2076). — $CH_2:CHBr$, $CH_2:CBr_2$ polymerisiren sich z. B. leicht, zu $CHBr:CHBr$.

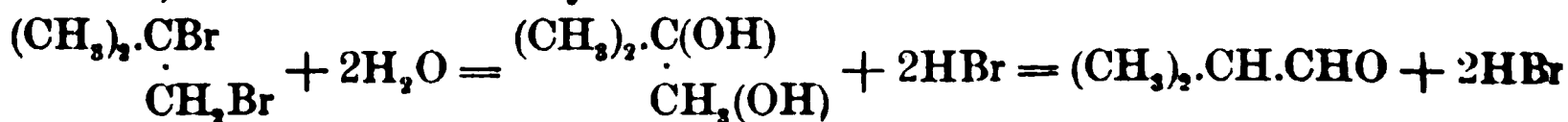
Die Bromderivate $C_nH_{2n}Br_2$ der Alkylene tauschen beim Erhitzen mit 15-procentiger wässriger $NaOH$ gegen Hydroxyl aus. Es entstehen zunächst Glykole, die aber bei der hohen Temperatur meist gleich weiter zerfallen in Wasser und Aldehyde oder Ketone. Sind die Bromatome an ein zweifach-hydrogenisirtes C-Atom gebunden, so entsteht vorzugsweise das Glykol:



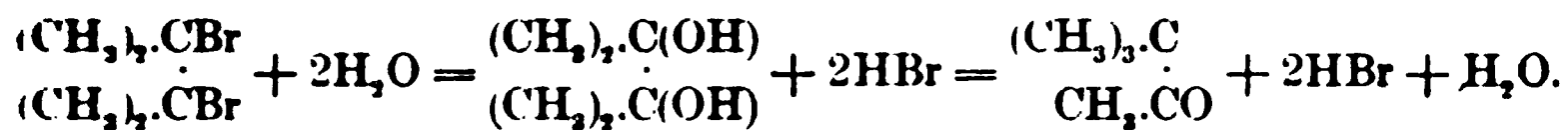
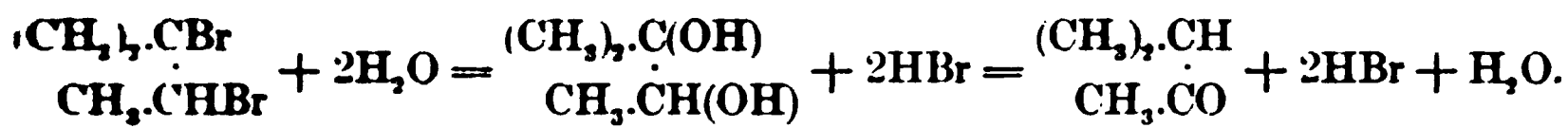
Sind die Bromatome an ein einfach und an ein zweifach hydrogenisirtes C-Atom gebunden, so entstehen Glykol, Aldehyd und Keton:



Sind die Bromatome an ein zweifach- und an ein gar nicht hydrogenisirte C-Atome gebunden, so entstehen Aldehyde.



Sind die Bromatome an einfach- und an gar nicht hydrogenisirte C-Atome gebunden, so entstehen nur Ketone.



KKOW, *Z.* 10, 211.)

Die niederen Glieder der Reihe C_nH_n liefern bei der Oxydation (mit $KMnO_4$ oder CrO_3) Säuren $C_nH_nO_2$ und $C_nH_{n-2}O_4$, daneben CO_2 und Ketone. Kaliumpermanganat wirkt vorzugsweise zweibasische, Chromsäure besonders einbasische Säuren. In beiden Fällen werden aber dieselben Säuren gebildet. Stets erfolgt der Angriff durch das Oxydationsmittel am Orte der doppelten Bindung der Kohlenstoffatome (F. u. O. ZEIDLER, *B.* 197, 243).

Eine isomere Reihe von Carbüren bilden die Additionsprodukte C_nH_n der aromatischen Kohlenwasserstoffe C_nH_{n-6} . Dieselben siedend bei ähnlichen Temperaturen wie ungesättigten Carbüren C_nH_{n-6} , besitzen aber ein höheres spezifisches Gewicht, liefern Brom Substitutions-, aber keine Additionsprodukte und gehen durch Salpetersäure wieder in aromatische Kohlenwasserstoffe C_nH_{n-6} über (WREDEN, *Z.* 9, 253).

Ein Kohlenwasserstoff CH_2 (Methylen) existiert nicht. Statt seiner tritt bei den beschriebenen Reaktionen Aethylen C_2H_4 auf. Chlormethyl, durch ein glühendes Rohr geleitet, zerfällt in HCl und Aethylen (PERROT, *A.* 101, 375). $2CH_3Cl = C_2H_4 + 2HCl$. Methylenjodür CH_2J_2 und Alkalimetall entsteht kein Methylen (BUTLEROW, *A.* 111, 356); beim Erhitzen des Jodürs CH_2J_2 mit Kupfer und Wasser auf 100° erhält man C_2H_4 (BUTLEROW, *A.* 120, 356). Auch aus Holzgeist und P_2O_5 entsteht kein Methylen.

Aethylen (ölbildendes Gas, Elayl) $C_2H_4 = CH_2:CH_2$.

Bildung. Bei der trocknen Destillation organischer Substanzen, daher im Leuchtgas (4–5%); beim Ueberleiten eines Gemenges von CS_2 und H_2S (oder PH_3) über rothglühendes Kupfer (BERTHELOT, *A.* 108, 194). Ein isomeres Aethylen $CH_3.CH$ (mit freien Affinitäten) existiert nicht: aus Aethylidenchlorid $CH_3.CHCl_2$ und Natrium entsteht gewöhnliches Aethylen (TOLLENS, *A.* 137, 311). — **Darstellung.** Man bringt in einen Kolben von 2–3 Liter Inhalt 25 g Alkohol und 150 g Schwefelsäure, erhitzt auf $160–170^\circ$ und lässt ein Gemisch von 1 Thl. Alkohol und 2 Thln. H_2SO_4 nachtropfen. Das Gas wird durch Natronlauge und wieder H_2SO_4 gewaschen (ERLENMEYER, BUNTE, *A.* 168, 64; 192, 244). **Darstellung kleiner Mengen reinen Aethylens** erwärmt man eine alkoholische Lösung von Aethylbromid mit gekörntem Zink (Vorlesungsversuch, SABANEJEV, *Z.* 9, 33). — **Eigenschaften.** Farbloses Gas, wird bei $-1,1^\circ$ und einem Drucke von $42\frac{1}{2}$ Atmosphären flüssig. Bleibt unter gewöhnlichem Drucke bei -110° flüssig. Spec. Gew. = 0,9784 (Luft = 1). 1 Vol. Wasser absorbiert bei $t^\circ = 0,25629 - 0,0091363 \cdot t + 0,000188108 \cdot t^2$ Vol. Aethylen (BUNSEN); Alkohol absorbiert bei 20° Gew. = 0,792 bei 20° löst $3,59498 - 0,057716 \cdot t + 0,0006812 \cdot t^2$ Vol. (CARUS, *A.* 133). Brennt mit leuchtender Flamme. Bildet mit Sauerstoff ein heftig explodirendes Gemenge. Detonirt heftig, selbst in der Kälte, mit stark ozonisirtem Sauerstoff (BERAUF, RENARD, *J.* 1873, 319). Für sich stark erhitzt zerfällt es in Kohle, H , CH_4 (BERAUF, RENARD; MAGNUS), sowie in C_2H_6 , C_2H_2 (BERTHELOT, *A.* 139, 277). Durch den Induktionsschlag wird Aethylen in Acetylen C_2H_2 und H und dann in H und Kohle zerlegt (WILDE, *Z.* 1866, 735). — Ueberschüssiges Aethylen mit Sauerstoff durch ein auf 400° erhitztes Rohr geleitet, liefert viel Trioxymethylen $(CH_2O)_3$. Aus C_2H_4 und CO_2 entsteht bei 400° Aldehyd (SCHÜTZENBERGER, *B.* 31, 482). Wird von rauchender Salpetersäure vollständig absorbiert unter Bildung von Oxalsäure. Chromsäurelösung oxydirt erst bei 20° zu Aldehyd (BERTHELOT, *A.* 150, 373). Nach O. und F. ZEIDLER (*A.* 197, 246) geht bei der Oxydation von Aethylen mit $KMnO_4$ oder mit CrO_3 wesentlich Essigsäure und Oxalsäure, neben CO_2 und Ameisensäure. — Aethylen verbindet sich mit Schwefelsäureanhydrid unter starker Wärmeentwicklung zu Carbylsulfat $C_2H_4(SO_3)_2$ (BUTLEROW, *B.* 6, 193). Rauchende Schwefelsäure absorbiert leicht Aethylen. Von gewöhnlicher Schwefelsäure wird das Aethylen bei $160–170^\circ$ völlig absorbiert (BUTLEROW, *B.* 6, 193). Es entsteht hierbei Aethylschwefelsäure (FARADAY, HENNEL, *Pogg.* 9, 21 und 14, 282). — Mit HCl verbindet sich Aethylen, in der Kälte, zu Aethylschwefelsäurechlorid. Zugleich tritt, infolge einer weiteren Einwirkung von SO_3HCl , Aethionsäurechlorid $SO_3H.C_2H_4$ auf. Erwärmt man das Produkt der Einwirkung, so erhält man HCl und ein Oel $SO_3H.C_2H_4$, das bald erstarrt und mit Wasser in die Anhydride $C_2H_4SO_3$, der Isäthionsäure $C_2H_4SO_3$ (das Anhydrid einer Säure $C_2H_4SO_6$) zerfällt (BAUMSTARK, *Z.* 1867, 566). Aethylen verbindet sich mit conc. Jod- oder Bromwasserstoffsäure bei 100° zu $C_2H_4J_2$ oder $C_2H_4Br_2$, aber nicht mit HCl (BERTHELOT, *A.* 104, 184; 115, 114). — C_2H_4 wird von

HClO absorbiert unter Bildung von salzsaurem Glykol (CARIUS, A. 126, 197). Unterchlorigsäureanhydrid erzeugt chloressigsäures Chloräthyl $C_2H_4Cl.C_2H_3ClO_2$. Mit ClO, entsteht Chloressigsäure. Aus Aethylen und Chlorschwefel entstehen $C_2H_4.SCl_2$ (S. 142) und $(C_2H_4)_2.Cl_2S_2$ (S. 145). — Bei Gegenwart von Platinschwarz verbindet sich Aethylen mit Wasserstoff zu Aethan C_2H_6 (WILDE, B. 7, 354).

Fluorboräthylen $C_2H_3BFl_2$. *Bildung.* Aus Aethylen und BFl_2 im Sonnenlicht 125—30°; (LANDOLPH, B. 12, 1586). — Flüssig; Siedep.: 124—125°; spec. Gew. = 1,04 bei 23°. Dampfdichte = 2,55 (ber. = 2,62). Zerfällt mit Wasser in Borsäure und ein leicht flüchtigen Körper (Fluoräthyl?).

Aethyleneisenchlorür $C_2H_4.FeCl_2 + 2H_2O$. *Bildung.* Aus $FeCl_2$ und Aeth bei 150° (KACHLER, B. 2, 510). — *Darstellung.* 5 g $FeCl_2$ werden in 50 g Aether gelöst und auf je 10 ccm Lösung 1 g Phosphor und 3 ccm CS_2 zugefügt. Man erhitzt 6—8 Stunden im Rohr auf 100°. — Prismen oder lange, flache Blättchen; leicht löslich in Wasser. $C_2H_4.FeBr_2.2H_2O$. — *Darstellung.* C_2H_4 wird im Sonnenlicht in eine conc. wässrige Lösung von $FeBr_2$ geleitet. — Schwach grünliche, sehr zerfließliche Krystalle (CHOJNACKI, 1870, 420).

Aethylenplatinchlorür $C_2H_4.PtCl_2$ (ZEISE, Pogg. 21, 497 u. 542; 40, 234). *Bildung.* Beim Kochen von $PtCl_4$ mit Alkohol; bei der Absorption von C_2H_4 durch eine Lösung von $PtCl_2$ in conc. HCl (BIRNBAUM, A. 145, 69). — *Darstellung.* 1 Thl. Pt und 10 Thle. Weingeist (spec. Gew. = 0,823) werden bis auf $\frac{1}{6}$ abdestillirt. Es verbleibt eine rothe Flüssigkeit, die beim Verdunsten im Vacuum $C_2H_4.PtCl_2$ hinterlässt. Wird die Flüssigkeit mit dem 4fachen Volumen H_2O versetzt, filtrirt und dann $\frac{1}{6}$ Thl. Salmiak ($\frac{1}{4}$ Thl. KCl) darin aufgelöst, so erhält man nach dem Verdampfen bis auf $\frac{1}{6}$ des Volumens Krystalle des NH_4Cl - (oder KCl-) Doppelsalzes, welche man durch Lösen in wenig warmem Wasser und Verdunsten im Vacuum reinigt. — Aethylenplatinchlorür ist eine gelbe, in Wasser ziemlich schwer lösliche Masse, die sich am Lichte zersetzt. Beim Kochen mit Wasser wird alles Platin metallisch gefällt. Bei Gegenwart von viel Salzsäure ist die wässrige Lösung beständig. Erwärmt man die wässrige Lösung mit überschüssigem Kali, so fällt ein schwarzes Pulver nieder, das, nach dem Trocknen erhitzt, heftig verpufft. Die Silberlösung wird aus der Lösung von Aethylenplatinchlorür in der Kälte nur ein Theil des Chlors als $AgCl$ gefällt. Verbindet sich direkt mit NH_3 , KCl, NH_4Cl .

$NH_3.C_2H_4.PtCl_2$. Wird durch Fällen des freien Aethylenplatinchlorürs oder seiner Doppelsalze mit $(NH_4)_2CO_3$ oder NH_3 als hellgelber, wenig beständiger Niederschlag erhalten. Durch Salzsäure in das Doppelsalz $NH_4Cl.C_2H_4.PtCl_2$ über. — $(C_2H_5)_2NH.C_2H_4.PtCl_2$. — $(C_2H_5)_3N.C_2H_4.PtCl_2$. — $(C_2H_4)_2N_2.H_4.(C_2H_4.PtCl_2)_2$ (MARTIUS, GRIESS, A. 120, 326). — $NH_4Cl.C_2H_4.PtCl_2 + H_2O$. Citronengelbe, schiefe, rhombische Säulen. — $KCl.C_2H_4.PtCl_2 + H_2O$. Gelbe, schiefe rhombische Säulen, löslich in 5 Thln. mäßig warmem Wasser, weniger in Weingeist. Schwärzt sich am Licht. Entwickelt bei 200° Aethylen. — $KBr.C_2H_4.PtBr_2 + H_2O$. Hellgelbe Nadeln (CHOJNACKI, Z. 1870, 421). — $C_2H_4.(P[OC_2H_5]_3.PtCl_2)_2$. *Bildung.* C_2H_4 wird in eine alkoholische Lösung von $P(OC_2H_5)_3.PtCl_2$ (S. 133) geleitet (SCHÜTZENBERGER, FONTAINE, B. 18, 18). Schwere, gelbe Flüssigkeit, unlöslich in H_2O . Entwickelt auf Zusatz von NH_3 oder H_2 Aethylen. — $NH_4Cl.C_2H_4.IrCl_2$ und $(C_2H_4.KCl)_2.IrCl_2$ entstehen aus Iridiumchlorid und absolutem Alkohol unter Zusatz von KCl (oder NH_4Cl). Braunrothe, wasserhaltige Krystalle (SADTLER, B. 17, 54).

Aethylenchlorid $C_2H_4Cl_2 = CH_2Cl.CH_2Cl$. *Bildung.* Soll nach KRÄMER (B. 3, 2) neben Aethylenchlorid aus C_2H_5Cl und Cl gebildet werden, was STÄDEL (Z. 1870, 197; A. 195, 183) bestreitet. — *Darstellung.* Man leitet C_2H_4 in ein schwach erwärmtes Gemenge von 2 Thln. Braunstein, 3 Thln. NaCl, 4 Thln. H_2O und 5 Thln. H_2SO_4 und destillirt erst ab, wenn das Gemisch gelb geworden ist (LIMPRICHT, A. 94, 245). — *Eigenschaften.* Siedep.: 84,9° (PIERRE); 83,5° (cor.) (THORPE, Soc. 37, 182); spec. Gew. = 1,29082 bei 0° (gegen Wasser von 4°) (THORPE); = 1,28034 bei 0° (PIERRE); = 1,2562 bei 20° (HALL, Siedep.: 84,5—85° bei 750,9 mm; spec. Gew. = 1,2521 bei 20° (gegen Wasser von 4°) (BRÜHL, A. 203, 10). — Zerfällt beim Erwärmen mit alkoholischem Kali in KCl und Chloräthyl C_2H_5Cl .

Monochloräthylenchlorid $C_2H_3Cl_2 = CH_2Cl.CHCl_2$. *Bildung.* Aus C_2H_5Cl und $SbCl_5$ (REGNAULT); aus Chloräthyl und Chlor (KRÄMER). — Siedep.: 115°; spec. Gew. = 1,4223 bei 0° (PIERRE, A. 80, 127); = 1,422 bei 17°. Zerfällt mit alkoholischem Kali in KCl und C_2H_5Cl . Isomer mit $CH_3.CCl_3$ (S. 107). — Entwickelt mit Natrium C_2H_2 , $C_2H_4Cl_2$, H und Acetylen (BRUNNER, BRANDENBURG, B. 10, 1496; 11, 61).

Tetrachloräthan $C_2H_2Cl_4$. a) Unsymmetrisches $a-CH_2Cl.CCl_3$. Durch Chloriren von Aethylenchlorid oder $CH_2Cl.CHCl_2$ entsteht ein bei 135° (REGNAULT), 138,6° (PIERRE) siedendes $C_2H_2Cl_4$. Spec. Gew. = 1,6116 bei 0° (P.), = 1,576 bei 19° (R.). Gibt

Natriumalkoholat: $C_2HCl_3 \cdot OC_2H_5$ und $CH_3(OC_2H_5) \cdot CO_2Na$. Ist wohl nur ein Gemenge aus $s-C_2H_5Cl$ (Siedep.: 147°) und $a-C_2H_5Cl$ (Siedep.: $127,5^\circ$ (S. 107) (STÄDEL, A. 195, 187).

b) **Symmetrisches $s-CHCl_2 \cdot CHCl_2$.** *Bildung.* Aus Acetylen und $SbCl_3$ (BERTHELOT, JUNGFLIECH, A. Spl. 7, 254); aus Dichloraldehyd und PCl_5 (PATERNO, PISATI, I. 1871, 508). — Siedep.: 147° (cor.); spec. Gew. = 1,614 bei 0° , = 1,578 bei $24,3^\circ$. Gibt mit alkoholischem Kali bei 88° siedendes C_2HCl_3 . Zerfällt bei 100stündigem Erhitzen auf 360° in HCl und Perchlorbenzol C_6Cl_6 .

Pentachloräthan $C_2HCl_5 = CHCl_2 \cdot CCl_3$. *Bildung.* Beim Chloriren von Aethylenchlorid (PIERRE) oder Chloräthyl (REGNAULT): aus Chloral und PCl_5 (PATERNO, A. 151, 117). — Siedep.: $159,1^\circ$ (cor.); spec. Gew. = 1,70893 bei 0° , = 1,69263 bei $10,15^\circ$ (gegen Wasser von 4°) (THORPE, Soc. 37, 192). Ausdehnungscoefficient: THORPE. Erstarrt innerhalb -18° . Zerfällt mit alkoholischem Kali in KCl und C_2Cl_4 .

Perchloräthan (Dreifachchlorkohlenstoff) $C_2Cl_6 = CCl_3 \cdot CCl_3$. *Bildung.* Ist das Endprodukt der Chlorirung von C_2H_5Cl oder Aethylenchlorid. Entsteht auch beim Chloriren verschiedener Aethylverbindungen in der Sonne. Aus Chloracetyl und überschüssigem PCl_5 bei 180° (HÜBNER, MÜLLER, Z. 1870, 328); aus Propylchlorid oder Isopropylchlorid und überschüssigem JCl_3 bei 200° (KRAFFT, MERZ, B. 8, 1298). — *Darstellung.* Man bringt C_2H_5Cl oder $C_2H_4Cl_2$ und überschüssiges Chlor in der Sonne zusammen. Krystallisiert aus einem Gemisch von Alkohol und Aether in rhombischen, campherartig riechenden Tafeln. Schmilzt und siedet bei 187° (cor.) (HAHN, B. 11, 1735). Spec. Gew. = 2,011 (SCHRÖDER, B. 13, 1070). Alkoholisches Kali erzeugt, bei anhaltendem Erhitzen auf 100° im Rohr, C_2H_4 , H und Oxalsäure (BERTHELOT, J. 1858, 396), auch mit festem Kali erhält man bei 200° Oxalsäure (GEUTHER, J. 1859, 277). Beim Kochen mit Natriumalkoholat, unter Druck, entstehen Chlorkohlenstoff C_2Cl_4 und die Zersetzungsprodukte desselben durch $C_2H_5O \cdot Na$ (GEUTHER, BROCKHOFF, J. 1873, 316). Reduktionsmittel, wie Zink und verdünnte H_2SO_4 (GEUTHER, A. 107, 212) oder alkoholisches KHS (REGNAULT) u. a., reduciren zu Perchloräthylen C_2Cl_4 . Diese Reaktion tritt auch ein, wenn der Dampf von C_2Cl_6 durch eine glühende Röhre geleitet wird. SO_2 wirkt bei 20° nach der Gleichung ein: $CCl_3 \cdot CCl_3 + 2SO_2 = CCl_3 \cdot COCl + S_2O_5Cl_2$ (PRUDHOMME, I. 156, 342). Daneben entstehen $COCl_2$ und SO_2 (ARMSTRONG, J. 1870, 397).

Chloräthylen (Vinylchlorid) $C_2H_3Cl = CH_2 : CHCl$. *Bildung.* Aus Aethylenchlorid (REGNAULT) oder Aethylidenchlorid (WÜRTZ, FRAPOLLI, A. 108, 224) und alkoholischem Kali. — *Darstellung.* Man lässt ein Gemisch von Aethylenchlorid und alkoholischem Kali 4 Tage in der Kälte stehen und erwärmt dann. — Flüssig; Siedep.: -18 bis -15° . Verbindet sich direkt mit Chlor zu $C_2H_3Cl_2$. Geht an der Sonne in eine polymere Verbindung über, eine zähe, amorphe, unlösliche Masse, die über 130° unter Bestrahlung schmilzt. Spec. Gew. = 1,406 (BAUMANN, A. 163, 317).

Dichloräthylen $C_2H_2Cl_2$. **Unsymmetrisches a -Dichloräthylen** $CH_2 : CCl_2$. *Bildung.* Aus gechlortem Aethylenchlorid $CH_2Cl \cdot CHCl_2$ und alkoholischem Kali (REGNAULT). — Siedep.: 37° (KRÄMER, B. 3, 261); spec. Gew. = 1,250 bei 15° . Verbindet sich direkt mit Chlor. Geht sehr bald in eine polymere, amorphe Masse über.

Symmetrisches Dichloräthylen (Acetylendichlorid) $s-CHCl : CHCl$. *Bildung.* Durch Destillation der Verbindung von Acetylen mit $SbCl_3$. $C_2H_2 \cdot SbCl_3 = C_2H_2Cl_2 + SbCl_3$ (BERTHELOT, JUNGFLIECH, A. Spl. 7, 253). — Siedep.: 55° .

Trichloräthylen $C_2HCl_3 = CHCl : CCl_2$. *Bildung.* Aus den beiden isomeren Verbindungen $C_2H_2Cl_2$ und alkoholischem Kali. Aus C_2Cl_6 mit Zink und verd. H_2SO_4 (FISCHER, J. 1864, 481). Aus wasserfreiem Chloral und P_2S_5 bei $160-170^\circ$ (PATERNO, HALORO, B. 7, 81). — Siedep.: 88° . Gibt beim Erhitzen mit alkoholischem Kali: $CHCl_2 \cdot OC_2H_5$. Verbindet sich mit Chlor zu C_2HCl_4 .

Perchloräthylen $C_2Cl_4 = CCl_2 : CCl_2$. *Bildung.* Aus festem Chlorkohlenstoff C_2Cl_6 durch Einwirkung starker Hitze oder durch Behandeln mit Reduktionsmitteln. — *Darstellung.* 1 Thl. C_2Cl_6 und 2 Thle. Anilin werden auf 170° erhitzt, das Destillat mit dem gleichen Gewicht Anilin bei $130-145^\circ$ destilliert (BOURGOIN, H. 23, 344). — Aus C_2Cl_6 mit Zink und verd. H_2SO_4 (GEUTHER, A. 107, 212) oder durch Behandeln einer alkoholischen Lösung von C_2Cl_6 mit Zinkfeile. — Flüssig; Siedep.: 121° ; spec. Gew. = 1,6595 bei 0° , = 1,619 bei 20° . Verbindet sich mit trockenem Chlor, in der Sonne, zu C_2Cl_6 ; aber unter einer Licht-Wasser bildet sich zugleich Trichloressigsäure. Schwefelsäureanhydrid bildet bei 20° Trichloracetylchlorid. $CCl_2 : CCl_2 + SO_2 = CCl_3 \cdot COCl + SO_2$. Beim Erhitzen mit Natriumalkoholat auf $100-120^\circ$ werden wesentlich Dichloressigester und diäthylglyoxyläther aus Natrium und daneben wenig Trichloräthoxyläthylen $(C_2H_3Cl_3O)$ und dreibasischer Trichloräthoxyläther $C_2H_3Cl_3O_3$ gebildet (GEUTHER, FISCHER, J. 1864, 316). Die Reaktion läuft in der Weise, dass zuerst — und zwar eine um so mehr größere Menge, je kürzer

die Einwirkung dauerte — Trichlorvinyläthyläther entsteht. $\text{CCl}_2:\text{CCl}_2 + \text{C}_2\text{H}_5\text{O} = \text{CCl}_2:\text{CClOC}_2\text{H}_5 + \text{NaCl}$. Dieser Aether setzt sich grösstentheils weiter um. $\text{CClOC}_2\text{H}_5 + \text{C}_2\text{H}_5\text{ONa} = \text{CCl}_2:\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2 + \text{NaCl}$ und $\text{CCl}_2:\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2 + \text{C}_2\text{H}_5\text{O} = \text{CHCl}_2.\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ (dreibasischer Dichloressigäther). Der dreibasische Aether dann weiter in den Dichloressigester über: $\text{CHCl}_2.\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{ClCO}_2\text{C}_2\text{H}_5 + 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Ferner entsteht das diäthylglyoxylsaure Salz nach Gleichungen: $\text{CHCl}_2.\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 + 2\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa} = \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2.\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 + 2\text{NaCl}$ $\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2.\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 + \text{NaHO} = \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2.\text{CO}_2\text{Na} + \text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ (GEUTHER, BROCKE J. 1873, 314).

Aethylenbromid $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2 = \text{CH}_2\text{Br}.\text{CH}_2\text{Br}$. *Bildung.* Entsteht, neben B äthyliden, beim Erhitzen von $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ mit Brom auf 180° (TAWILDAROW, A. 176, 14 Apparat zur Darstellung: ERLÉNMEYER, BUNTE, A. 168, 64. — Krystallisirt in Kälte und schmilzt bei $+9,53^\circ$ (REGNAULT). Siedep.: $131,6^\circ$ (REGNAULT). Spec. Gew. = 2,1827 bei 20° (HAGEN); = 2,21324 bei 0° ; = 2,19011 bei $10,9^\circ$ (gegen Wasser 4°); Ausdehnungscoefficient: THORPE, Soc. 37, 177. Zerfällt mit Zink, in alkoholischer Lösung, glatt in C_2H_4 und ZnBr_2 (GLADSTONE, B. 7, 364). Ebenso wirkt ein Gemisch von Kupfer, Jodkalium und Wasser bei höherer Temperatur (BERTHELOT). Beim Erhitzen mit KJ und H_2O entsteht C_2H_6 . Alkoholisches Kali wirkt leicht und bildet Monoäthyliden $\text{C}_2\text{H}_3\text{Br}$ und, wenn es im Ueberschusse angewendet war, Acetylen. Bei stündigem Kochen mit wässriger Kalilösung zerfällt Aethylenbromid in KBr und C_2H_4 (STEMPNEWSKY, A. 192, 240). Beim Kochen mit nicht zu concentrirter Pottasche-Sodalösung erhält man Glykol $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$ neben $\text{C}_2\text{H}_3\text{Br}$. Bei anhaltendem Erhitzen mit 26 Thln. Wasser auf 100° entsteht ebenfalls Glykol (NIEDERIST, A. 196, 354; v. A. 186, 393). Erhitzt man Aethylenbromid mit überschüssigem Wasser und PbO auf 220° , so entsteht Aldehyd, indem der zuerst gebildete Glykol (ELTEKOW, B. 6, 558) bei in Aldehyd übergeht. $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2 = \text{C}_2\text{H}_4\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ (NEVOLE, B. 9, 447). Mit concentrirter Jodwasserstoffsäure gekocht, entsteht Aethylenjodid (SOROKIN, Z. 1870, 51).

Gebromtes Aethylenbromid $\text{C}_2\text{H}_3\text{Br}_3 = \text{CH}_2\text{Br}.\text{CHBr}_2$. *Bildung.* Aus C_2H_4 und Brom (WÜRTZ, A. 104, 243); aus Monojodäthyliden $\text{C}_2\text{H}_3\text{J}$ und Brom (SIMPSON, J. 1857, 461); aus Bromäthyl und Brom bei 170° (HOFMANN, J. 1860, 346; CAVENTOU, J. 1860, 323) oder Aethylenbromid und Brom bei 200° (TAWILDAROW, A. 176, 22). — Siedep.: $186,5^\circ$ (W.); $187-188^\circ$ bei 721 mm (DENZEL, A. 195, 202); 191° (T.); spec. Gew. = 2,624 bei 0° (S.), = 2,624 bei 16° (T.), = 2,620 bei 23° (W.). Zerfällt mit alkoholischer Kaliumacetat bei 150° , glatt in Dibromäthyliden $\text{C}_2\text{H}_2\text{Br}_2$ und HBr . Ebenso wirkt eine Menge von H_2O und PbO . Mit Natriumalkoholat erhält man Dibromäthyliden $\text{C}_2\text{H}_2\text{Br}_2$ (Siedep.: 91°) und Acetylenbromid $\text{C}_2\text{H}_3\text{Br}_2$ (Siedep.: 157°). Mit alkoholischem Kali stehen dieselben Körper und daneben Acetylen und Bromacetylen C_2HBr . Beim Erhitzen mit überschüssigem, absoluten Alkohol auf $160-180^\circ$ werden Bromäthyl und wahrscheinlich Bromacetaldehyd (?) gebildet (GLÖCKNER, A. Spl. 7, 110). $\text{C}_2\text{H}_3\text{Br}_3 + \text{C}_2\text{H}_4 = \text{C}_2\text{H}_5\text{Br} + \text{HBr} + \text{C}_2\text{H}_3\text{BrO}$. Beim Erhitzen mit Cyansilber und Alkohol auf bis 130° entsteht die Verbindung $\text{C}_2\text{H}_3(\text{CN})_3.3\text{AgCN}$, welche aus Alkohol in Tafeln krystallisirt und durch Aether in AgCN und ein Oel ($\text{C}_2\text{H}_3\text{Cy}_3$?) zerlegt wird (ORLOW, J. 9, 282). — Die isomere Verbindung $\text{CH}_3.\text{CBr}_3$ ist nicht bekannt.

Dibromäthylidenbromid $\text{C}_2\text{H}_2\text{Br}_2$. a) Unsymmetrisches $\alpha\text{-CH}_2\text{Br}.\text{CBr}_2$. *Bildung.* Aus Dibromäthyliden $\text{CH}_2:\text{CBr}_2$ und Brom (LENNOX, A. 122, 124; REBOUL, A. 124, 270). — Siedet nicht unzersetzt bei 200° ; erstarrt im Kältegemisch. Spec. Gew. = 2,88 bei 22° . — Aus Bromäthyl und Brom, bei 180° , entsteht eine nicht ganz unzersetzt siedende Verbindung $\text{C}_2\text{H}_3\text{Br}_3$, die bei -20° nicht erstarrt (TAWILDAROW). — Das Tetrabromäthan aus $\text{CH}_2\text{Br}.\text{CHBr}_2$ und Brom siedet unzersetzt bei 197° (bei 300 mm) und bei $225-227^\circ$ (bei 732 mm) (DENZEL, B. 12, 2207). — Beim Erhitzen von 6 Thln. Brenzweinsäure mit 30 Thln. Brom und 50 Thln. H_2O auf 130° steht $\text{C}_2\text{H}_3\text{Br}_3$, das bei 200° unter theilweiser Zersetzung siedet und bei -17° erstarrt. Spec. Gew. = 2,93 bei 0° (BOURGOIN, A. ch. [5] 12, 427). — Bei der Einwirkung von Brom auf Natriumäthylat erhielten SELL und SALZMANN (B. 7, 496) ein bei 150° erstarrendes Bromid $\text{C}_2\text{H}_2\text{Br}_4$, das bei 0° erstarrte.

b) Symmetrisches (Acetylentetrabromid) $\text{s-CHBr}_2.\text{CHBr}_2$ (SABANEJEV, J. 178, 113). *Bildung.* Beim Einleiten von Acetylen in unter Wasser befindliches Brom. Es wird durch Destillation im Dampfströme von einer Beimengung befreit. — Es zerfällt bei 190° in HBr und C_2HBr_3 . Ebenso beim Erhitzen im Rohr mit alkoholischer Ammoniak oder Kaliumacetat oder bei der Einwirkung von Natrium. Spec. Gew. = 2,848 bei $21,5^\circ$. Beim Kochen mit alkoholischem Kali treten Acetylen und Bromacetylen C_2HBr auf. Es erstarrt nicht bei -20° (BOURGOIN). Siedep.: $137-137,2^\circ$ bei 36 mm spec. Gew. = 2,9493 bei $17,5^\circ$ (ANSCHÜTZ, B. 12, 2074). Chlor erzeugt $\text{C}_2\text{Cl}_4\text{Br}_2$ (B

5. Bl. 23, 4). Zerfällt in alkoholischer Lösung mit Zinkstaub heftig in $2HBr$ und Äthylendibromid $CHBr:CHBr$. (Giebt beim Erhitzen mit Wasser und Brom auf 180° Br_2 und wenig C_2Br_6 (ANSCHÜTZ).

Pentabromäthan $C_2HBr_5 = CHBr_2.CBr_3$. *Bildung.* Aus Tribromäthylen C_2HBr_3 (LENNOX), oder Bromacetylen C_2HBr (REBOUL, A. 124, 268) und Brom. Beim Stehen in Tribromäthylen an der Luft. $3C_2HBr_3 + O + H_2O = C_2HBr_5 + 2C_2H_2Br_2O_2$ (Dimethylbromessigsäure) (DEMOLE, Bl. 34, 204). — Aus Acetylenbromid $C_2H_2Br_4$ und Brom bei 5° (BOURGOIN, Bl. 23, 173); aus krystallisiertem C_2Br_4 (?) (Schmelzp.: $54,5^\circ$; S. 312) und Brom bei 160° (BOURGOIN, B. 8, 437). Aus Bernsteinsäure, Brom und Wasser bei 120° (LWOWSKY, Z. 9, 280). — Prismatische Nadeln; Schmelzp.: $56-57^\circ$ (B.). Schmelzp.: 54° ; zerfällt unter Zersetzung bei 210° (bei 300 mm) (DENZEL, B. 12, 2208). Schmelzp.: $48-50^\circ$ (REBOUL). Löslich in Alkohol, sehr leicht in Aether (BOURGOIN).

Perbromäthan (Dreifach Bromkohlenstoff) $C_2Br_6 = CBr_3.CBr_3$ (REBOUL, A. 124, 271). *Bildung.* Aus Pentabromäthan, Brom und Wasser bei 180° . — Prismen, schwer löslich in siedendem Alkohol oder Aether, leicht in CS_2 . Zerfällt bei $200-210^\circ$ zu schmelzen, in Br und C_2Br_4 . — Nicht flüchtig mit Wasserdämpfen (Unterschied von C_2Br_4) (MERZ, WEITH, B. 11, 2239).

Monobromäthylen (Bromvinyl) $C_2H_3Br = CH_2:CHBr$. *Bildung.* Aus Äthylennitril (REGNAULT), oder Äthylidenbromid (BEILSTEIN, J. 1861, 609) und alkoholischem Kali; aus Acetylen und HBr (REBOUL, J. 1872, 304). — *Darstellung.* 16 Thle. KHO in 80 Thln. Alkohol gelöst, die Lösung auf 0° abgekühlt und 46 Thle. Äthylidenbromid 6 mal zugesetzt, worauf die Kältemischung entfernt wird (GLÖCKNER, A. Sp. 7, 109). — Man versetzt Äthylidenbromid mit wässriger Kalilauge, lässt Alkohol zutropfen bis zum Verschwinden der beiden Schichten und erwärmt dann auf $40-50^\circ$ (SEMENOW, J. 1864, 480). — Flüssig, Siedep.: 18° (R.); $15-16^\circ$ (LWOW, B. 11, 1259); $23-24^\circ$ (S.); spec. Gew. = 1,52. Zerfällt in Natriumisoamylat $C_5H_{11}ONa$ bei 100° in HBr und Acetylen (SAWITSCH, A. 119, 185); ebenso, wenn seine Dämpfe durch heißes, alkoholisches Kali streichen (MIASNIKOW, A. B. 330). Mit alkoholischem Kaliumacetat entsteht vielleicht Vinylacetat $C_2H_3.C_2H_3O$ (MIASNIKOW, A. 115, 329). Quecksilberacetat erzeugt bei 100° Aldehyd (GLINSKY, Z. 57, 675). $AgCy$ oder KCy sind ohne Wirkung (BAUMANN, A. 163, 311).

Mit rauchender Salzsäure verbindet sich Bromäthylen zu Äthylidenchlorobromid $CH_2CHBrCl$; mit bei 6° gesättigter Bromwasserstoffsäure zu Äthylidenbromid. Wird die Bromwasserstoffsäure aber vorher mit $\frac{1}{3}$ Vol. Wasser versetzt, so bildet sich Äthyliden-nitril. Bei 4° gesättigte Jodwasserstoffsäure verbindet sich mit C_2H_3Br in der Kälte zu Äthylidenbromojodid CH_2CHBrJ (REBOUL); bei 100° entstehen daneben Äthylidenbromid CH_2CHBr_2 , Äthylidenjodür u. a. K. (GAGARIN). — C_2H_3Br wird leicht von concentrirter Schwefelsäure absorbiert. Die Lösung giebt beim Destilliren mit Wasser Crotonaldehyd (ZEISEL, A. 191, 370). $2C_2H_3Br + H_2O = C_4H_6O + 2HBr$. — Eine wässrige Lösung von $BrOH$ erzeugt mit Bromäthylen bei 0° gebromtes Äthylidenbromid $C_2H_3Br.Br_2$, Bromhydrin des Glykols $C_2H_3Br_2O$ und den Körper $C_2H_3BrO_2 = CH_2Br.CH(OH)O_2$ (?). Dieser Körper krystallisiert, schmilzt bei $40-45^\circ$ und siedet bei $89-91^\circ$. Sehr leicht löslich in Alkohol, ziemlich löslich in Wasser (DEMOLE, B. 9, 49).

Bromäthylen wandelt sich im Sonnenlichte rasch in eine polymere Modifikation um, die fest, amorph ist und sich in H_2O , Alkohol oder Aether nicht löst (vgl. LWOW, B. 11, 1258). Spec. Gew. = 2,075. Zersetzt sich bei $125-130^\circ$. Siedende, alkoholische Kalilauge ist ohne Wirkung. Durch eine Spur Jod wird die Polymerisation verhindert.

Dibromäthylen $C_2H_2Br_2$. 1. Unsymmetrisches. $\alpha-CH_2:CHBr$. *Bildung.* Aus Äthylidenbromid und alkoholischem Kali (LENNOX; REBOUL, A. 124, 270; FONTAINE, A. 156, 260), oder Natriumalkoholat (TAWILDAROW, A. 176, 22). — *Darstellung.* Man kocht 24 Stunden lang ein Gemenge von 1 Mol. Bromäthylenbromid $C_2H_3Br_3$, 2 Mol. Kaliumacetat, 3 Mol. Pottasche und überschüssigem Alkohol (spec. Gew. = 0,825) (DEMOLE, Bl. 29, 205). Siedep.: 75° (FONTAINE); 88° (REBOUL); 91° (TAWILDAROW). Verbindet sich direkt mit Sauerstoff zu Bromessigsäurebromid $CH_2Br.COBr$ (DEMOLE, B. 11, 316). In höherer Temperatur geht Dibromäthylen, an der Luft, leichter in Bromessigsäurebromid über, bei niedriger Temperatur entsteht mehr polymeres Dibromäthylen. Eine Lösung von $C_2H_2Br_2$ in Benzol bildet fast nur polymeres Dibromäthylen, während eine alkoholische Lösung fast nur Bromessigester erzeugt (DEMOLE, B. 11, 1307). — Dibromäthylen verbindet sich mit unterbromiger Säure zu Bromacetylbromid und dem gebromten Keton $C_2H_2Br_2O$. — Es wandelt sich leicht in eine polymere Modifikation um, die fest ist und sich nicht in H_2O , Alkohol oder Aether löst; spec. Gew. = 3,053 bei $14,5^\circ$ (SAWITSCH, J. 1860, 431). Mit Sauerstoff bei 40° in Dibromäthylen geleitet, erzeugt ein Gas, das in Brom geleitet. Dibromäthylenbromid $CH_2Br.CBr_3$ liefert; daneben entstehen Bromessigsäure, Brom-

essigsäurebromid, HBr und polymeres, festes Dibr

flüssiges Dibromäthylen $C_2H_2Br_2$ (Siedep.: 220–230°),

2. Symmetrisches (Acetylendibromid) $CHBr:CHBr$ zu einer Lösung von Acetylen in absolutem Alkohol gefü, oder besser: man übergießt 65 Thle. gekörntes Zink mit und lässt unter Abkühlung 65 Thle. Alkohol zutropfen Flüssig; Siedep.: 106–109°; spec. Gew. = 2,2023 bei 22°, Kali gebromtes Acetylen $C_2H_2Br_2$. — Siedep.: 110–111°; poly: B. 12, 2075). Bei der Einwirkung von Natriumalkoholat achtete TAWILDAROW (A. 176, 22) die Bildung zweier isomeren, denen das eine bei 91°, und das andere bei 157° siedete, und eine Dampfdichte bei 184° = 6,97 (statt 6,44) besaß.

Tribromäthylen $C_2H_2Br_3 = CHBr:CHBr_2$. Bildung $CH_2Br.CBr_2$ und alkoholischem Kali (LENNOX, A. 122, bei der Destillation, durch Erhitzen mit alkoholischen, der Einwirkung von alkoholischem Ammoniak oder Am 24 Stunden lang ein Gemenge von Dibromäthylenbromid, B (DEMOLE, B. 29, 207). — Siedep.: 162–163° (SABANEJ bei 0° (DEMOLE). Verbindet sich direkt mit Sauer $CHBr_2.COBr$ (DEMOLE). Geht an der Luft in Pental

Ein polymeres Tribromäthylen entsteht in treffen von Brom und Acetylen, wenn sich das Brom nicht mit den Wasserdämpfen und kann dadurch werden. — Tafeln; Schmelzp.: 175°. Wenig löslich in NEJEW). Beim Behandeln von Acetylen mit Silber unter (A. 135, 262) nur mit Wasserdämpfen flüchtiges, flüssig

Perbromäthylen $C_2H_2Br_4 = CBr_2:CBr_2$. Bildung holischem Kali. Bei der Einwirkung von Brom auf A 16, 397). Beim Erhitzen von Jodäthyl mit Brom haltigem Brom auf 250°; daneben entsteht etwas $C_2H_2Br_4$ Tafeln; Schmelzp.: 53° (M., W.). Mit Wasserdampf

Bei mehreren Reaktionen wurden krystallisierte Bromäthyläther C_2H_5Br hielt, welche offenbar aber So zersetzte BEREND (A. 135, 262) unter Wasser te und erhielt bei der darauf folgenden Destillation ne die bei 42° schmolzen. BOUTGOIN (J. 1873, 314 und von Dibrombernsteinsäure mit Brom und Wasser at, liegendes Bromid, das bei 54,5° schmolz und bei KESSEL (B. 10, 1869) beim Erhitzen von Aethylid 100–210°, die Bildung eines Bromids, das aus Aeth bei 52° schmolz und bei 220° siedete.

Gemischte Bromide C_2H_3ClBr . 1. Symmetrisches $CH_2Cl.CH_2Br$. Bildung. Aus Äthylenchlorojodid n aus Äthylendibromid und 1 Mol. $SbCl_3$ (LÖESNER, J. p. 150–180° (MONTGOLFIER, GIRAUD, B. 33, 12); aus an Brom bei 130° (DEMOLE, B. 9, 556); beim Chloriren v 484). — Darstellung: SIMPSON, B. 31, 410. — Flüssig = 1,79 bei 0° (L.); = 1,705 bei 11° (M., G.); = 1,68 schem Kali in HBr und C_2H_3Cl .

2. Unsymmetrisches C_2H_3ClBr . Äthylidench dung. Aus Bromäthylen $C_2H_2Br_2$ und concentrirter 155, 215); aus Chloräthyl und Brom an der Sonne (l leiten von Chlor in Bromäthyl (LESCOEUR, B. 29, 483 750 mm; spec. Gew. = 1,667 bei 16°. Wird von alk Temperatur erst nach längerer Zeit angegriffen. Gibt Silberacetat Äthylidenacetat (L.).

Chlordibromäthyläther $C_2H_3Cl_2Br$. 1. α - $CH_2.CClBr$ Brom an der Sonne (DENZEL, A. 195, 196). Siedep. spec. Gew. = 2,134 bei 16°. Gibt mit alkoholischem

2. β - $CH_2Br.CHClBr$. Bildung. Aus Chloräthylä A. Spl. 3, 287); entsteht neben dem α -Derivat beim B Siedep.: 162,5–163° (i. D.); spec. Gew. = 2,298 bei 1 $CH_2.CClBr$.

Dibromäthan $C_2H_2Cl_2Br$. 1. α - $CH_2.CCl_2Br$. *Bildung*. Beim Bromiren von Dichlorid $CH_2.CHCl_2$ (DENZEL, A. 195, 199). — Siedep.: $98-99^\circ$ (i. D.) bei spec. Gew. = 1,752 bei 16° .

$CH_2Br.CHCl_2$ und 3. γ - $CH_2Cl.CHBrCl$. *Bildung*. Beim Einleiten von Chloräthyl entstehen nach LESCOEUR (Bl. 29, 485) drei isomere Körper $C_2H_2Cl_2Br$: 1. 137° ; spec. Gew. = 1,88 bei 0° ; 2) Siedep.: 151° ; spec. Gew. = 1,998 bei 0° ; 3) Siedep.: $158-162^\circ$; spec. Gew. = 2,113 bei 0° .

Trisbromäthan $C_2H_2ClBr_3$ = α - $CH_2Br.CClBr_2$. *Bildung*. Beim Bromiren von Dichloräthyl, $CH_2.CClBr_2$ und $CH_2Br.CHBrCl$ (DENZEL, A. 195, 197). Siedet unter Zersetzung bei $200-201^\circ$ (i. D.) bei 735 mm. Siedet unzersetzt bei $170-171^\circ$ (i. D.); bei $165-167^\circ$ (bei 285 mm); spec. Gew. = 2,602 bei 16° . Alkoholisch reagiert sofort Chlordibromäthylen $CHBr:CHBrCl$.

Diisobromäthan $C_2H_2Cl_2Br_2$ = α - $CH_2Br.CBrCl_2$. *Bildung*. Beim Bromiren von Dichloräthylidenchlorid (DENZEL). — Siedep.: $176-178^\circ$; spec. Gew. = 2,270 bei 16° .

Tetrabromäthan C_2HClBr_4 = α - $CHBr_2.CBr_2Cl$. *Bildung*. Beim Bromiren von Dichloräthyl (DENZEL); aus gechlortem Acetylen und Brom (WALLACH, A. 203, 89). Schmelzp.: $32-33^\circ$. Siedep.: $200-205^\circ$ bei 285 mm; spec. Gew. = 3,366 bei 0° . Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Riecht campherartig. Reizt Schleimhäute der Augen und Nase stark an.

Triisobromäthan $C_2HCl_2Br_3$ = α - $CHBr_2.CBrCl_2$. *Bildung*. Beim Bromiren von Dichloräthylidenchlorid (DENZEL). — Siedep.: $215-220^\circ$.

Chlordibromäthan $C_2HCl_2Br_2$ = α - $CHBr_2.CCl_2$ (Trichloräthylidenbromid). Aus Chloral und PCl_3Br_2 (PATERNO, J. 1871, 512). — Flüssig. Siedet unter Zersetzung bei 200° ; destilliert unzersetzt bei $93-95^\circ$ bei 14–15 mm; spec. Gew. = 2,295 bei $19,5^\circ$. Gibt mit alkoholischem Kali bei $143-160^\circ$ siedendes Gas.

Dibromkohlenstoff $C_2Cl_2Br_2$. 1. Symmetrischer $CCl_2Br.CCl_2Br$. *Bildung*. Aus Chloral und Brom im Sonnenlicht (MALAGUTI; BOURGOIN, Bl. 24, 114). — Rechtwinklige Prismen (aus Aether-Alkohol). Zerfällt gegen 200° in Brom und C_2Cl_4 , ebenso beim Erhitzen mit Anilin oder beim Behandeln mit Zink und Schwefelsäure.

2. Symmetrischer $CCl_2.CClBr_2$. *Bildung*. Aus Acetylenbromid $CHBr_2.CHBr_2$ (BOURGOIN, Bl. 23, 4); aus Pentachloräthan und Brom bei 200° (PATERNO, J. 1871, 512). — Rechtwinkelige Prismen (aus Alkohol). Wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in kochendem und in Aether. Sublimiert, bei vorsichtigem Erhitzen, ohne zu schmelzen. Entwickelt bei 185° Chlor. Zerfällt beim Erhitzen mit Anilin in $C_2Cl_2Br_2$.

Chlortetrabromäthan $CBr_3.CCl_2Br$. *Bildung*. Entsteht, neben $C_2HCl_2Br_3$, aus CH_2Br_2 und Brom (DENZEL, B. 12, 2207). — Krystalle; entwickelt bei 175° Brom und zerfällt bei 180° unter lebhafter Zersetzung.

Pentabromäthan C_2ClBr_5 . *Bildung*. Aus $C_2H_2ClBr_3$ und C_2HClBr_4 (DENZEL, B. 12, 2207). — Krystalle; schmilzt bei 170° unter lebhafter Zersetzung.

Dibromäthylen C_2H_2ClBr . 1. Symmetrisches = $CHCl:CHBr$. *Bildung*. Aus Acetylenbromid (= β - $CH_2Br.CHClBr$) und alkoholischem Cyankalium (H. MÜLLER, Z. 288) oder kalter, alkoholischer Kalilauge (DÜRR, DEMOLE, B. 11, 1304). — Schmilzt bei -58° . Geht sehr leicht in eine polymere, feste, unlösliche Modifikation über. Reagiert direkt mit Sauerstoff zu einem Gemenge von $CH_2Cl.COBr$ und $CH_2Br.COBr$ (i. D.).

2. Symmetrisches = α - $CH_2:CHBrCl$. *Bildung*. Aus $CH_2Br.CBrCl_2$ oder $CH_2Br.CCl_2Br$ und alkoholischem Kali (DENZEL, A. 195, 206). — Siedep.: $62-63^\circ$ bei 750 mm. Reagiert rasch in eine feste, amorphe, in Alkohol unlösliche Modifikation um.

Chlortribromäthylen $C_2HCl_2Br_2$ = α - $CHBr:CCl_2$. *Bildung*. Aus $CH_2Br.CBrCl_2$ und alkoholischem Kali (DENZEL, A. 195, 208). — Siedep.: $114-116^\circ$ bei 740 mm; spec. Gew. = 2,306 bei 16° .

Diisobromäthylen $C_2HCl_2Br_2$ = α - $CHBr:CHBrCl$. *Bildung*. Aus $CH_2Br.CBrCl_2$ und alkoholischem Kali (DENZEL). — Siedep.: $141-142^\circ$ bei 734 mm; spec. Gew. = 2,388 bei 16° .

Chlordibromäthylen $C_2Cl_2Br_2$ = $CCl_2:CHBr_2$. *Bildung*. Beim Erhitzen von Dibromkohlenstoff $CCl_2.CClBr_2$ mit Anilin (BOURGOIN, Bl. 24, 116); aus Dichlortribromäthan $CHBr_2.CBrCl_2$ und alkoholischem Kali (DENZEL, A. 195, 208). — Flüssig; erstarrt unter 0° krystallinisch. Verbindet sich mit Chlor zu CCl_3 .

Chlortribromäthylen C_2ClBr_3 . *Bildung.* Aus C_2HClBr_4 (DENZEL, B. 15 — Schmelzp.: 34° ; Siedep.: $203\text{--}205^\circ$ bei 734 mm.

Aethylenjodür $C_2H_4J_2 = CH_2J.CH_2J$. *Darstellung.* Ein Brei von Jod u. lutem Alkohol wird unter Schütteln und wiederholtem Zusatz von Jod mit Aethylen (SEMENOW, J. 1864, 483). — Säulen oder Tafeln. Schmelzp.: $81\text{--}82^\circ$ (ARONSTEIN, B. 13, 489). Spec. Gew. = 2,07. Zersetzt sich beim Erhitzen. Beim Erwärmen in Alkohol auf 70° entsteht $J.C_2H_4.OC_2H_5$ (BAUMSTARK). — $HgCl_2$ bildet in der Lösung $C_2H_4.ClJ$ und beim Erwärmen $CH_4.Cl_2$ (MAUMENÉ, J. 1869, 345).

Jodäthylen (Jodvinyl) $C_2H_3J = CH_2:CHJ$. *Bildung.* Aus Aethylenjodür (REGNAULT) oder Aethylidenjodür (GUSTAVSON, B. 7, 731) mit alkoholischem Kaliumhydroxyd. *Darstellung.* 5 Thle. Aethylidenjodür werden mit der Lösung von 1 Thl. KHO in Weingeist (90%) gekocht. (Hierbei entweicht viel Acetylen.) Man fällt mit Wasser (GUSTAVSON, J. 6, 164). — Siedep.: 56° ; spec. Gew. = 2,08 bei 0° .

Symmetrisches Dijodäthylen (Acetylendijodid) $C_2H_2J_2 = CHJ:CHJ$ (SEMPER, A. 178, 118). Entsteht in zwei isomeren Formen beim Einleiten von Acetylen in ein Gemenge von Jod und absolutem Alkohol. Hierbei scheidet sich die größte Menge der festen Modifikation aus. Man fällt das Filtrat mit Wasser und entfernt die gelöste feste Jodür durch Abkühlen auf 0° und Absaugen des einige Grade über 0° bleibenden Antheils.

Das feste Acetylendijodür krystallisirt in Nadeln, die bei 73° schmelzen. Spec. Gew. = 3,303 bei 21° . Riecht intensiv, charakteristisch. — Das flüssige Dijodäthylen erstarrt einige Grade unter 0° fest. Spec. Gew. = 2,942 bei 21° . Nicht unzersetzt flüchtig, verdunstet wie Wasserdämpfen.

Bei der Einwirkung von ätherischer Jodlösung auf Acetylen Silber erhielt BERZELIUS (1835, 258) ein krystallisirtes, unter theilweiser Zersetzung bei 74° schmelzendes $C_2H_2J_4$, offenbar Acetylendijodid. Auf Zusatz von Brom zur ätherischen Lösung desselben entstanden Krystalle $C_2H_2Br_2J_2$ (wahrscheinlicher $C_2H_2Br.J_2$), die gegen 100° schmelzen. Beim Einleiten von salpetriger Säure in eine mit Alkohol versetzte ätherische Lösung des Körpers $C_2H_2J_4$ bildeten sich äußerst leicht zersetzbare Krystalle $C_2H_2J_4(NO_2)_2$ (wahrscheinlicher $C_2H_2J_2(NO_2)_2$). Gefunden $H = 1,1$, ber. = 0,9. — Die Formel $C_2H_2J_4$ verlangt $H = 0,4$. Die Krystalle verloren nach einigen Wochen allen Stickstoff und hinterließen Trijodäthylen C_2HJ_3 .

Aethylenchlorojodür $C_2H_4ClJ = CH_2Cl.CH_2J$. *Bildung.* Aus Aethylenjodür und Chlorjod (SIMPSON, A. 125, 101). — *Darstellung.* Aethylen wird in eine wässrige Lösung von Chlorjod geleitet (SIMPSON, A. 127, 372). — Siedep.: 140° (SOROKIN, Z. 1870, 519 (cor.) (THORPE, Soc. 37, 189); $137\text{--}138^\circ$ (MEYER, WURSTER, B. 6, 964). Spec. Gew. = 2,151 bei 0° (S.); = 2,16439 bei 0° ; = 2,13363 bei $15,3^\circ$ (gegen Wasser von 0°) (SIMPSON). — Zerfällt mit alkoholischem Kali in HJ und C_2H_3Cl ; durch Zn und H_2SO_4 in JH und C_2H_4 . — Giebt mit feuchtem Silberoxyd bei $160\text{--}200^\circ$ Glykol (SIMPSON, A. 6, 254). Mit Silber erhält man bei 160° Aethylen und Aethylenchlorid (FRIEDEL, Bl. 17, 242). — Beim Erhitzen mit gesättigtem Jodwasserstoff entstehen C_2H_4 und CS_2 (SOROKIN).

Chlorjodäthyliden $C_2H_3ClJ = CH_3.CHClJ$. *Bildung.* Beim Schütteln von Aethylidenjodid mit Chlorjodlösung; aus Aethylidenchlorid und Jodaluminium (SIMPSON, Bl. 31, 411). — *Darstellung.* Man löst 1 Thl. AlJ_3 in 3 Thle CS_2 und fügt allmählich unter Eiskühlung (3 Mol.) Aethylidenchlorid, im gleichen Volumen CS_2 gelöst, hinzu. Das Gemisch wird gewaschen, fraktionirt u. s. w. — Flüssig; Siedep.: $117\text{--}119^\circ$; spec. Gew. = 2,19 bei 19° .

Aethylenbromojodür $C_2H_4BrJ = CH_2Br.CH_2J$. *Bildung.* Aus Bromäthylen und concentrirter Jodwasserstoffsäure bei 100° (REBOUL, A. 155, 213); aus C_2H_4 und wässrigem Bromjod BrJ (SIMPSON, J. 1874, 326; vergl. FRIEDEL, B. 7, 655; LAGERMARK, B. 7, 907; GAGARIN, J. 6, 203). — *Darstellung.* Etwas mehr als 1 Mol. Jod und 1 Mol. Brom (in der 6fachen Menge Wasser gelöst) eingetragen. Man kühlt und rührt. Die schwarze Lösung wird abgegossen und Aethylen eingeleitet (SIMPSON). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 28° ; Siedep.: 163° ; spec. Gew. = 2,516 bei 29° . In kaltem Alkohol löslich, leicht in siedendem. Zerfällt mit alkoholischem Kali in der Kälte in C_2H_3Br und beim Erwärmen in HBr, HJ und Acetylen (LAGERMARK, J. 5, 203). Silberacetat erzeugt essigsauren Glykol; beim Erhitzen mit alkoholischem Kali auf 100° entsteht viel Jodoform.

Aethylidenbromojodür $C_2H_3BrJ = CH_3.CHBrJ$. *Bildung.* Aus C_2H_3Br und Jod in der Kälte (PFAUNDLER, J. 1865, 483; REBOUL, A. 155, 212). Beim Schütteln von Aethylidenjodür mit schwacher Bromjodlösung (SIMPSON, Bl. 31, 412). — *Darstellung.*

n eine Röhre gebracht, dazu C_2H_5Br in einem Proberöhrchen und die zur Zersetzung nöthige Menge Wasser in einer Glaskugel. Man schmilzt die Röhre zu und sprengt die mit Wasser durch Einstellen der Röhre in ein Kältegemisch. Das Rohr bleibt einige Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen (LAGERMARK, *B.* 7, 912). — Flüssig; Siedep.: -106° ; spec. Gew. = 2,50 bei 1° ; = 2,452 bei 16° . Zerfällt mit alkoholischem Kali Ag_2O in HJ und C_2H_5Br . — Brom erzeugt Aethylenbromid. — Mit Silber steht bei 125° Aldehyd, neben $AgBr$ und AgJ . — Bleibt bei -20° flüssig.

Aethylenbromid $C_2H_4Br_2$. *Bildung.* Aus C_2H_5Br und BrJ (SIMPSON, *J.* 1874, 121). — Flüssig; Siedep.: $170-180^\circ$; spec. Gew. = 2,86 bei 20° . Zerfällt mit Ag_2O in C_2H_5Br .

Aethylenchlorobromid C_2H_3ClBrJ . *Bildung.* Aus C_2H_5Br und ClJ (SIMPSON, *J.* 1874, 121). — Flüssig; Siedep.: $190-200^\circ$.

Fluoräthylen $C_2H_4BF_2$. *Bildung.* Aus Aethylen und BFl_3 (LANDOLPH, *Bl.* 1874, 121). — Entwickelt mit Wasser eine bei $10-15^\circ$ siedende Flüssigkeit (Fluoräthyl?).

Mononitroäthylen $C_2H_3Br_2NO_2 = CH(NO_2):CBr_2$ (?). *Bildung.* Beim Einleiten haltiger Luft in eine wässrige Lösung von saurem styphninsaurem Natrium $C_6H_5O_7Na$ (MERZ, ZETTER, *B.* 12, 2046). Das ausgefällte Produkt wird durch mit wässrigem Alkohol vom beigemengten Brompikrin befreit. — Große, sechs-kombische Prismen (aus $CHCl_3$). Schmilzt bei 112° und zersetzt sich bei 120° . Unlöslich in Wasser, leicht löslich in heissem Alkohol u. s. w. Verbindet sich mit Brom bei 100° . Wird von Zinn und Salzsäure zu Aethylamin reducirt.

Aethylenocyanür s. Bernsteinsäure. — **Aethylenrhodanür** s. Rhodanverbindungen.

Dinitrit $C_2H_4(NO_2)_2$. *Bildung.* Man leitet Aethylen in wasserfreien Aether, in den gleichzeitig flüssige Untersalpetersäure eintropft (SEMENOW, *J.* 1864, 480). — Kleine, rhombische Prismen oder Tafeln. Schmelzp.: $37,5^\circ$. Sublimirt in höherer Temperatur ohne Zersetzung. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol oder Aether.

Dinitrat $C_2H_4N_2O_6 = (O.NO).CH_2.CH_2.ONO_2$. *Bildung.* Aethylen wird durch ein abgekühltes Gemisch von conc. H_2SO_4 und conc. HNO_3 geleitet (KEKULÉ, *B.* 1868, 121). — Oel; spec. Gew. = 1,472. Nicht flüchtig; bei der Destillation im Dampfbad ein großer Theil in Glykol- und Oxalsäure, NO und NHO_2 zersetzt. — Gibt eine alkalische Lösung und Natriumamalgam Glykol und NH_3 . — Bei der Reduktion tritt allmählich NH_3 aus.

Chlorkohlenstoff $C_2Cl_4(NO_2)_2$. *Bildung.* Aus C_2Cl_4 und flüssiger Untersalpetersäure (aus As_2O_3 und HNO_3 bereitet) bei $110-120^\circ$ (KOLBE, *B.* 2, 326). — Kry-stallin; schmilzt bei -115° in Alkohol in federähnlichen Krystallen. Riecht wie Chlorpikrin. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol oder Aether. Zersetzt sich bei 140° . Mit Wasserdämpfen un-löslich. — Mit mäßig concentrirten alkoholischen Kali entsteht ein krystalli-nes Salz $C_2Cl_4(NO_2)_2.OK$ (HOCH, KOLBE, *J. pr.* [2] 4, 60).

Chlornitroäthylen $C_2Cl_3(NO_2)$ (?). *Bildung.* C_2Cl_4 wird tropfenweise in ein Gemenge von conc. H_2SO_4 und rauchender Salpetersäure gegossen (HOCH, *J.* 1865, 121). — Aeusserst heftig, unangenehm riechendes Oel; scheidet bei -25° feine Krystalle ab. Zersetzt sich mit Wasser. — Beim Erhitzen mit Brom auf $140-150^\circ$ entsteht:

Chlornitroäthylenbromid $C_2Cl_3(NO_2)Br$, das krystallisirt und sich bei 120° ohne von Brom zerlegt. — Aus $C_2Cl_4(NO_2)$ und flüssiger Untersalpetersäure ent-steht bei 115° federförmige Krystalle: $C_2Cl_3(NO_2)_2$ (?).

Propylen $C_3H_6 = CH_3.CH:CH_2$.

Bildung. Bei der Zersetzung vieler organischer Verbindungen in der Glühhitze, wenn die Dämpfe von Fuselöl (REYNOLDS, *A.* 77, 118) oder Petroleumäther ($20-90^\circ$) (PRUNIER, *J.* 1873, 347) durch eine glühende Röhre geleitet werden. — Neben einem Gemenges von Calciumoxalat und Kaliumacetat (DUSART, *A.* 97, 121) Perchlormethan und Zinkäthyl (BEILSTEIN, RIETH, *A.* 124, 242). $2CCl_4 + 3Zn = 2C_2H_6 + 2C_2H_4 + 2C_2H_5Cl + 3ZnCl_2$. Aus Bromoform und Zinkäthyl (ALEXEJEV, *J.* 1864, 470). $CHBr_3 + Zn(C_2H_5)_2 = C_3H_6 + C_2H_5Br + ZnBr_2$. Chloracetol und Zinkäthyl (PATERNO, *A.* 150, 134). $2C_2H_5Cl_2(OC_2H_5)_2 + 3Zn(C_2H_5)_2 + 2(C_2H_5)_2O + 2C_2H_5Cl + 2ZnO + ZnCl_2$. — Aus Chloracetol $CH_3.CCl_2.CH_3$ und Zinkäthyl bei $130-150^\circ$ (FRIEDEL, LADENBURG, *Z.* 1868, 48). Ebenso aus $CH_3.CBr_2.CH_3$, $CH_3.Br.CH_2.CH_2.Br$ und Natrium (REBOUL, *A. ch.* [5] 14, 488). Thymol zer-setzt sich beim Erwärmen mit P_2O_5 glatt in Kresol und Propylen (ENGELHARDT, LATSCHINOW, *B.* 1861, 161). Aus Isopropyljodür und alkoholischem Kali (ERLENMEYER, *A.* 139, 228). **Isopropyljodür** C_3H_7J mit Zn und H_2SO_4 oder mit Hg und HCl (BERTHELOT, LUCA.

A. 92, 309). Durch Reduktion von Glycerin $C_3H_8O_3$ mit Zinkstaub. — *Dars* Syrupdickes (bis zum Siedepunkt $196-200^\circ$ eingedampft) Glycerin wird mit Zinkstaub dicken, kaum beweglichen Brei angerührt und dann destilliert (CLAUS, B. 9, 696). — wird als Nebenprodukt bei der Darstellung von Jodallyl (aus Glycerin und PJ_3) g (BERTHELOT, LUCA; OPPENHEIM, A. Spl. 6, 354). — Man lässt eine Lösung von in Eisessig auf granuliertes Zink fließen (LINNEMANN, A. 161, 54). Eine alkoholische von Jodallyl wird auf Zink gegossen (GLADSTONE, TRIBE, B. 6, 1550. Empfehlenswert fahren, NIEDERIST, A. 196, 358). — 250 g Isopropylalkohol bleiben mit 650 g geschm $ZnCl_2$ 24 Stunden lang stehen und werden dann erhitzt (FRIEDEL, SILVA, J. 1873, 1 Gas; spec. Gew. = 1,498. Bleibt bei -40° flüssig, kann aber durch Druck co werden. 1 Vol. Wasser absorbiert bei $t^\circ = 0,446\,506 - 0,022\,075 \cdot t + 0,000\,5388$. Propylen (THAN, A. 123, 187). Absoluter Alkohol löst 12—13 Vol.; concentrirte S säure 200 Vol. Propylen (BERTHELOT, J. 1855, 611). Die Lösung in Schwefelsäure beim Kochen mit Wasser Isopropylalkohol. Verbindet sich mit Haloïdsäuren (HJ zu Aethern des Isopropylalkohols (BERTHELOT). Giebt bei der Oxydation mit I oder mit $CrO_3:CO_2$ Ameisensäure, Essigsäure und Oxalsäure (O. und F. ZEIDL 197, 249).

Polymere Formen des Propylens bilden sich beim Reduciren von Propylen mit Zink und Essigsäure (PRUNIER, J. 1873, 320). Man erhält ein bei $70-80^\circ$ siedendes Produkt (C_6H_{12} ?) und ein bei $330-340^\circ$ ($C_{18}H_{36}$?) siedendes Produkt.

Propylen-Kaliumplatinchlorür $C_3H_6.PtCl_2.KCl + H_2O$ (BIRNBAUM, A. 14 *Bildung*. C_3H_6 wird in eine salzsaure Lösung von $PtCl_2$ geleitet und dann m gefällt. — Gelbe Tafeln.

Propylenchlorid $C_3H_5Cl_2$. 1. Gewöhnliches $CH_3.CHCl.CH_2Cl$. *Bildung* Propylen und Chlor (RRYNOLDS). Beim Chloriren von Propan (SCHORLEMMER, 214). Aus Isopropylchlorid und Cl_2 bei 100° ; bei der Einwirkung von freiem Cl_2 Isopropylchlorid entsteht daneben Chloracetol $CH_3.CCl_2.CH_3$ (FRIEDEL, SILVA, B. aus Allylchlorür C_3H_5Cl und conc. HCl bei 100° (REBOUL, J. 1873, 321). — Siedep.: $96,8^\circ$ (cor.); spec. Gew. = 1,1656 bei 14° (LINNEMANN, A. 161, 62). W Natriumamalgam oder einem Gemenge von Zink und Essigsäure nicht zersetzt. Erhitzen mit 10 Vol. conc. HJ auf 150° entsteht Isopropylchlorür und beim Erhit 20 Vol. Wasser auf $210-220^\circ$ Propionaldehyd und Aceton als Zersetzungsprodukt zunächst gebildeten Propylenglykols. Letzterer Körper entsteht beim Erhitzen v pylenchlorid mit Wasser und PbO auf 150° (ELTEKOW, B. 6, 558). Alkoholisch erzeugt $\alpha-C_3H_5Cl$, neben weniger $\beta-C_3H_5Cl$. Mit trockenem Chlorjod erhält man z mere Trichlorpropane $C_3H_5Cl_3$.

2. Normales $CH_3Cl.CH_2Cl$ (REBOUL, A. ch. [5] 14, 460). *Darstellung* Erhitzen von normalem Propylenbromid mit $HgCl_2$. — Siedep.: 119° bei 740 mm; spe = 1,201 bei 15° . Giebt mit alkoholischem Kali Chlorallyl C_3H_5Cl .

3. Propylidenchlorid $CH_3.CH_2.CHCl_2$ (REBOUL, A. ch. [5] 14, 458). *Bi* Aus Propionaldehyd und PCl_5 . — Siedep.: $85-87^\circ$; spec. Gew. = 1,143 bei 10° . mit alkoholischem Kali bei $33-35^\circ$ siedendes C_3H_5Cl .

4. Chloracetol $CH_3.CCl_2.CH_3$. *Bildung*. Aus Aceton und PCl_5 (FRIEDEL, 236); aus Isopropylchlorid und Chlor, neben Propylenchlorid (FRIEDEL, SILVA, Allylen C_3H_4 und rauchender Salzsäure in der Kälte (REBOUL, Z. 1871, 704 und 321). — *Darstellung*: FRIEDEL, LADENBURG, A. 142, 315. — Siedep.: $69,7^\circ$ (cor. Gew. = 1,827 bei 16° (LINNEMANN, A. 161, 67). Zerfällt mit alkoholischem Kali und C_3H_5Cl (Siedep.: 23°). — Verhält sich gegen nascirenden Wasserstoff wie Pr chlorid. Geht beim Erhitzen mit 8 Vol. H_2O auf $160-180^\circ$ oder mit HJ auf Aceton über. Wird von conc. H_2SO_4 bei 130° total zerstört (OPPENHEIM, B. 1 Scheidet beim Kochen mit alkoholischem KCy Chlorkalium ab; das Produkt gie mit Kali gekocht nur Allylen $CH_3.C:CH$ (CLAUS, A. 191, 50).

Trichlorpropan $C_3H_5Cl_3$. Fünf isomere Formen möglich. 1. Chlorpropyl chlorid (α -Chlorpropylidenchlorid) $CH_3.CHCl.CHCl_2$ (FRIEDEL, SILVA, 2 683). — *Bildung*. Aus Propylidenchlorid (FRIEDEL, B. 34, 129) oder Propylen und Chlor im Sonnenlichte; aus Propylenchlorid und trockenem Cl_2 bei 160° , ne chlorhydrin. — Siedep.: 140° ; spec. Gew. = 1,402 bei 0° , = 1,372 bei 25° .

2. Gechlortes Chloracetol $CH_3.CCl_2.CH_2Cl$ (FRIEDEL, SILVA, Z. 1871 *Bildung*. Aus Chloracetol und Chlor oder Chlorjod; aus Propylen und Chlor HOUBEK, B. 9, 924); aus β -Chlorpropylen $CH_3.CCl:CH_2$ und Chlor, bei 0° , im lichte (FRIEDEL, SILVA, Z. 1871, 535); aus Chloraceton und PCl_5 . — Siedep.: 123° Gew. = 1,350 bei 0° , = 1,318 bei 25° . Zerfällt mit alkoholischem Kali in H

mere $C_3H_4Cl_2$. Beim Erhitzen mit Wasser, im Rohr, wird ein amorpher Körper (Brenztraubensäure-Aldehyd?) gebildet.

-Chlorproyridenchlorid $CH_2Cl.CH_2.CHCl_2$. *Bildung.* Aus β -Chlorpropion- und PCl_5 (GEUTHER, Z. 1865, 29); aus Akrolein und $HCl(?)$. — Siedep.: 144 bis 145°; spec. Gew. = 1,37 bei 9,5°. GEUTHER hält den Körper für Trichlorhydrin.

$H_2.CH_2.CCl_2$. Unbekannt.

-Dichlorhydrin $CH_2Cl.CHCl.CH_2Cl$. *Bildung.* Aus Dichlorhydrin $C_3H_5Cl_2O$ (BERTHELOT, LUCA); aus Jodallyl und Chlor (OPPENHEIM, A. 133, 383); aus Allyljodür und überschüssigem Chlor (LINNEMANN, A. 136, 48, vergl. BERTHELOT, 108), daher auch beim Chloriren von Propan (SCHORLEMMER, A. 152, 159; BERTHELOT, A. 155, 107); aus Propylenchlorid und trockenem Cl_2 bei 160° (FRIEDEL, SILVA, Z. 1871, 1872). *Darstellung.* 5 Vol. syrupdickes (auf 170° erhitztes) Glycerin und 4 Vol. Eisessig mit Salzsäuregas gesättigt, dann langsam bis 130° destilliert und der Rückstand (rohes Dichlorhydrin) mit Wasser und Soda gewaschen. Man trocknet ihn über $CaCl_2$ und gießt ihn auf etwas mehr als 1 Mol. PCl_5 (FITTIG, PFEFFER, A. 135, 359). — Flüssig; Siedep.: 124, 223; spec. Gew. = 1,41 bei 0° (OPPENHEIM), = 1,417 bei 15° (ANN). Geht beim Erhitzen mit 20 Thln. Wasser auf 160° in Glycerin über. (Siedep. von allen übrigen Isomeren.) Silbersalze und Natriumacetat wirken nicht. Mit festem Kali entsteht wesentlich α -Epidichlorhydrin $C_3H_4Cl_2$, neben etwas β -Epidichlorhydrin. Alkoholisches KHS erzeugt Trithioglycerin $C_3H_5(SH)_3$. Mit alkoholischem NH_3 erhält man Dichlordiallylamin $(C_3H_4Cl)_2NH$.

-Dichlorpropan $C_3H_4Cl_2$. 1. Zweifachgechlortes Chloracetol $CH_2.CCl_2$. (BORSCHKE, FITTIG, A. 133, 114). *Bildung.* Aus Dichloraceton und PCl_5 , neben H_2Cl_2 ; aus Allylendichlorid $C_3H_4Cl_2$ (aus Butyrchloral) (Siedep.: 78°, S. 318) und NH_3 (PINNER, A. 179, 47). — Flüssig; Siedep.: 153°; spec. Gew. = 1,47 bei 13°. Mit alkoholischem Ammoniak bei 140° oder beim Erwärmen mit alkoholischem HCl und $C_3H_5Cl_2$ (Siedep.: 115°). Natrium erzeugt Allylen C_3H_4 .

-Dichlorpropan $C_3H_4Cl_2$. 2. Allylentetrachlorid (?). *Bildung.* Aus Aldehyd und Chlor. Nebenprodukt bei der Darstellung von Butyrchloral (PINNER, B. 10, 1057). — Flüssig; Siedep.: 150°.

-Dichlorpropan $C_3H_4Cl_2$. 3. β -Chlorpropylen $CH_2.CCl:CH_2$ und Chlor (BERTHELOT, A. 155, 107). — Siedep.: 161–166°.

-Dichlorpropan $C_3H_4Cl_2$. 4. Isopropyljodür und Chlor (BERTHELOT, A. 155, 108). — Campherähnliche Kristalle; Schmelzp.: 145°; Siedep.: 180–190°.

-Dichlorpropan $C_3H_4Cl_2$. 5. Propylenchlorid und Chlor (CAHOURS, A. 76, 283). — Siedep.: 195–200°; spec. Gew. = 1,548.

-Tetrachlorglycid $CH_2Cl.CCl_2.CH_2Cl$ (FITTIG, PFEFFER, A. 135, 360). *Bildung.* Aus α -Epidichlorhydrin und Chlor. — Flüssig; Siedep.: 164°; spec. Gew. = 1,517°. Zerfällt mit alkoholischem Kali in HCl und $C_3H_5Cl_2$. Natrium erzeugt neben Propylen; mit alkoholischem Ammoniak erhält man bei 120° die Base $(C_3H_4Cl)_2NH$.

-Tetrachlorglycid $CH_2Cl.CHCl.CHCl_2$. *Bildung.* Aus β -Epidichlorhydrin und Chlor (HARTENSTEIN, J. pr. [2] 7, 313). — Siedep.: 171°; spec. Gew. = 1,503.

-Trichlorpropan $C_3H_3Cl_3$. 1. Aus Aceton. *Bildung.* Aus (trichloracetonhalbes) Dichloraceton und PCl_5 (BORSCHKE, FITTIG, A. 133, 116). — Siedep.: 194°. Zerfällt mit alkoholischem Kali in HCl und $C_3H_5Cl_2$ (Siedep. 165°).

-Trichlorpropan $C_3H_3Cl_3$. 2. Durch Chloriren von α - $C_3H_4Cl_2$ (aus Dichloraceton und PCl_5) oder des daraus entstehenden Trichlorpropylens $C_3H_3Cl_3$ (Siedep.: 115°) entsteht in Prismen krystallisirendes α -Trichlorpropan (BORSCHKE, FITTIG).

-Trichlorpropan $C_3H_3Cl_3$. 3. Propylenchlorid (CAHOURS). — Siedep.: 220–225°.

-Trichlorpropan $C_3H_3Cl_3$. 4. β -Trichlorpropan $C_3H_3Cl_3$ (CAHOURS). *Bildung.* Aus Propylenchlorid und Chlor. — Siedep.: 240–245°; spec. Gew. = 1,627.

-Trichlorpropan $C_3H_3Cl_3$. 5. α -Trichlorpropan $C_3H_3Cl_3$ (CAHOURS). *Bildung.* Aus Propylenchlorid und Chlor. — Siedep.: 260°; spec. Gew. = 1,731.

-Tetrachlorpropan C_3Cl_4 (KRAFFT, MERZ, B. 8, 1296). *Bildung.* Aus Trichlorpropan und überschüssigem JCl_3 bei 200°; ebenso aus Isobutylchlorür, neben CCl_4 . Dargestellt als Krystallmasse, in Weingeist, Aether, Ligroin ungemein löslich. Schmelzp.: 268–269° bei 734 mm. Zerfällt beim Erhitzen für sich im Rohr auf 300° in C_2Cl_4 und C_3Cl_4 ($C_3Cl_4 = CCl_4 + C_2Cl_4$). — CAHOURS will aus Propylenchlorid und Chlor α -Perchlorpropan dargestellt haben; Siedep.: 280°; spec. Gew. = 1,80.

-Chlorpropylen C_3H_3Cl . 1. α -Chlorpropylen $CH_2.CH:CHCl$. *Bildung.* Aus Propylenchlorid und Chlor. — Neben etwas β -Chlorpropylen, beim Behandeln von Propylenchlorid mit alko-

holischem Kali. Rein erhält man es aus Propylidenchlorid $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHCl}_2$ und alkoholischem Kali bei 100° (REBOUL, *A. ch.* [5] 14, 462). — Siedep.: $35\text{--}36^\circ$. Verbindet sich mit Brom zu $\text{C}_3\text{H}_5\text{ClBr}$ (Siedep.: 177°) und mit HBr zu $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHClBr}$ (Siedep.: 110°). Alkoholisches Kali erzeugt bei 150° Allylen C_3H_4 .

2. β -Chlorpropylen $\text{CH}_3\text{CCl:CH}_2$. *Bildung.* Aus Propylenchlorid und alkoholischem Kali, neben $\alpha\text{-C}_3\text{H}_5\text{Cl}$. Wird rein erhalten aus Chloracetol $\text{CH}_3\text{CCl}_2\text{CH}_2$ und alkoholischem Kali oder auch bei der Einwirkung von PCl_5 auf Aceton. — Siedep.: 23° ; spec. Gew. = 0,931 bei 0° (OPPENHEIM, *A. Spl.* 6, 357), = 0,918 bei 9° (LINNEMANN). Geht beim Kochen mit alkoholischem Cyankalium und mit Kali Allylen $\text{CH}_2\text{C:CH}$ (CLAUS, *A.* 191, 53). — Gießt man (4 Mol.) concentrirte Schwefelsäure auf $\beta\text{-C}_3\text{H}_5\text{Cl}$ und destillirt, sobald beim Erwärmen keine Salzsäure mehr entweicht, mit viel Wasser, so geht Aceton über (OPPENHEIM). — Beim Erhitzen von $\beta\text{-C}_3\text{H}_5\text{Cl}$ mit 10 Vol. Wasser bei $140\text{--}180^\circ$ entsteht ebenfalls Aceton. Ein Gemenge von Zink und Essigsäure ist ohne Wirkung (LINNEMANN, *A.* 161, 66). — Ein Gemenge von HgO und HClO erzeugt Monochloracetol (LINNEMANN, *A.* 138, 125). — Mit Brom entsteht $\text{C}_3\text{H}_5\text{ClBr}$ (Siedep.: 177°) und mit HJ — $\text{CH}_3\text{CClJCH}_3$. Chlor erzeugt im Dunkeln ein Substitutionsprodukt $\text{C}_3\text{H}_4\text{Cl}_2$ und im Sonnenlichte ein Additionsprodukt $\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}_2$ (FRIEDEL, SILVA). Verbindet sich mit conc. HBr, schon in der Kälte, zu $\text{CH}_3\text{CClBrCH}_3$ (Unterschied und Trennung von α -Chlorpropylen).

3. γ -Chlorpropylen $\text{CH}_2\text{ClCH:CH}_2$ = Allylchlorid (s. Allylalkohol). Unterscheidet sich von seinen Isomeren durch die Leichtigkeit, mit welcher es in doppelten Umsetzungen sein Chloratom auswechselt. Es besitzt auch den höchsten Siedepunkt. Beide Eigenschaften erklären sich aus dem Zustande, dass im Allylchlorid das Chlor an einem einfach gebundenen Kohlenstoffatome haftet.

Dichlorpropylen $\text{C}_3\text{H}_4\text{Cl}_2$. 5 isomere Formen möglich. 1. α -Epidichlorhydrin $\text{CH}_2\text{ClCCl:CH}_2$. *Bildung.* Entsteht, neben wenig β -Epidichlorhydrin, aus Trichlorhydrin $\text{C}_3\text{H}_3\text{Cl}_3$ und festem Kali (FRIEDEL, SILVA, *J.* 1872, 323); aus β -Chlorpropylen $\text{CH}_3\text{CCl:CH}_2$ und Chlor im Schatten (FRIEDEL, SILVA, *J.* 1871, 404); aus gechlortem Chloracetol $\text{CH}_3\text{CCl}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ und Wasser im Rohr (FRIEDEL, SILVA, *J.* 1872, 322). — *Bestimmung.* Man trägt etwas mehr als die theoretische Menge festes Aetznatron in Trichlorhydrin ein (PFEFFER, FITTIG, *A.* 135, 359). — Flüssig; Siedep.: 94° ; spec. Gew. = 1,236 bei 0° , = 1,204 bei 25° . Verbindet sich mit rauchender Salzsäure bei 100° zu gechlortem Chloracetol $\text{CH}_3\text{CCl}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ und mit Brom zu $\text{C}_3\text{H}_4\text{Cl}_2\text{Br}$ (Siedep.: 205°). — Alkoholisches Kali bildet den Aether $\text{C}_3\text{H}_4\text{ClOC}_2\text{H}_5$. — Schüttelt man α -Epidichlorhydrin mit 6–7 Thln. H_2SO_4 und destillirt dann mit viel Wasser, so geht Monochloracetol über (HARTENSTEIN, *B.* 5, 190). — Kaliumacetat und Rhodankalium erzeugen Aether des α -Chlorallylalkohols. — Kocht man α -Epidichlorhydrin mit $\text{KC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ und absolutem Alkohol und zerlegt das Produkt mit alkoholischem Kali, so entstehen Tricarballylsäure $\text{C}_3\text{H}_5(\text{CO}_2\text{H})_3$ und Oxycrotonsäure $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$ (CLAUS, *A.* 170, 126). $\text{C}_3\text{H}_4\text{Cl}_2 + 3\text{KCN} + 6\text{H}_2\text{O} = \text{C}_3\text{H}_5\text{CO}_2\text{H} + 3\text{NH}_3 + 2\text{KCl}$ und $\text{C}_3\text{H}_4\text{Cl}_2 + \text{KCN} + 2\text{KHO} + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_4\text{H}_5\text{KO}_2 + \text{NH}_3 + 2\text{KCl}$.

2. β -Epidichlorhydrin $\text{CH}_2\text{ClCH:CHCl}$. *Bildung.* Aus Trichlorhydrin und festem Kali; in größerer Menge aus Dichlorhydrin $\text{C}_3\text{H}_6\text{Cl}_2\text{O}$ und POCl_3 (FRIEDEL, SILVA, *J.* 1872, 323) oder besser aus Dichlorhydrin und P_2O_5 (HARTENSTEIN, *J.* 1877, 310); aus Akrolein und PCl_5 (GEUTHER, *Z.* 1865, 25). — Flüssig; Siedep.: 106° (FRIEDEL, SILVA, *J.* 1872, 322), 109° (H.); spec. Gew. = 1,250 bei 0° , = 1,218 bei 25° (FR., S.), = 1,233 bei $17,5^\circ$. Verbindet sich mit Brom zu $\text{C}_3\text{H}_4\text{Cl}_2\text{Br}$. Verbindet sich nicht mit rauchender Salzsäure bei 100° . — Alkoholisches Kali erzeugt bei 100° den Aethyläther des β -Chlorallylalkohols $\text{CHCl:CHCH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$; Kaliumacetat den entsprechenden Essigester $\text{C}_3\text{H}_4\text{ClOC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ (MARTYNOW, *B.* 8, 1318). — Natrium scheidet symmetrisches Allylen C_3H_4 ab.

3. Allylendichlorid $\text{CH}_3\text{CCl:CHCl}$. *Bildung.* Aus gechlortem Chloracetol $\text{CH}_3\text{CCl}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ mit alkoholischem Kali oder durch Erhitzen mit Wasser im Rohr. Im letzteren Falle neben viel α -Epidichlorhydrin (FRIEDEL, SILVA, *J.* 1872, 322). — Siedep.: 75° . Verbindet sich viel weniger begierig mit Brom als α -Epidichlorhydrin und kann daher durch Brom von Letzterem getrennt werden. Das Produkt $\text{C}_3\text{H}_4\text{Cl}_2\text{Br}$ siedet bei 190° . — Beim Kochen von Butyrchloral $\text{C}_4\text{H}_7\text{Cl}_2\text{O}$ mit Kalilauge oder von chlorbuttersaurem Silber mit Wasser tritt ein Allylendichlorid auf, das höchst wahrscheinlich mit dem obigen identisch ist. Siedep.: 78° (KRÄMER, PINNER, *A.* 158, 179, 44). Es verbindet sich mit Brom zu $\text{C}_3\text{H}_4\text{Cl}_2\text{Br}$ (Siedep.: 188°). Beim Erhitzen mit 10 Thln. Wasser auf 180° zerfällt es in HCl und Propionsäure (?). Natrium entwickelt Allylen. Rauchende Salpetersäure wirkt heftig ein unter Bildung von C_3H_4 (NO_2) (?). Bei der Einwirkung von HClO auf dieses Allylendichlorid entsteht $\text{C}_3\text{H}_4\text{Cl}_2$ (Siedep.: $150\text{--}160^\circ$ = zweifachgechlortes Chloracetol? S. 317).

Allylidenchlorid (Akroleinchlorid) $CH_2:CH.CHCl_2$. *Bildung.* Aus Akro-
 PCl_2 (GEUTHER, HÜBNER, A. 114, 36); daneben entstehen β -Epidichlorhydrin
 chlorhydrin (GEUTHER, Z. 1865, 25). — Siedep.: $84,4^\circ$ (cor.); spec. Gew. = 1,170
 . Mit Ammoniak bei 100° bildet es Akroleinammoniak. — Alkoholisches Kali
 Akroleinchloräthyl $C_3H_4Cl.OC_2H_5$ (Siedep.: $115-120^\circ$), neben sehr wenig
 (Siedep.: $50-60^\circ$). — Mit Natriumalkoholat wird das Acetal $C_3H_4(OC_2H_5)_2$
 $140-145^\circ$ gebildet (ARONSTEIN, A. Spl. 3, 181).

$H_2.CH:CCl_2$. Unbekannt.

Trichlorpropylen $C_3H_2Cl_3$. 5 Formen möglich. 1. α -Trichlorpropylen CH_2
 $(?)$. *Bildung.* Aus zweifach gechlortem Chloracetol $CH_2.CCl_2.CHCl_2$ (S. 317)
 holischem Ammoniak oder Kali (BORSCHKE, FITTIG, A. 133, 117). — Flüssig;
 115° ; spec. Gew. = 1,387 bei 14° . Verbindet sich mit Chlor zu krystallisirtem

α -Trichlorpropylen $CH_2Cl.CCl:CHCl$. *Bildung.* Aus α -Tetrachlorglycid CH_2Cl
 Cl (S. 317) und alkoholischem Kali (PFEFFER, FITTIG, A. 135, 361). — Flüssig;
 142° ; spec. Gew. = 1,414 bei 20° .

aus rohem Butyrchloral und Natronlauge (PINNER, B. 5, 207). — Siedep.: 138°
 Giebt mit alkoholischem Kali $C_3H_2Cl_3(?)$.

Tetrachlorpropylen $C_3H_2Cl_4$. *Bildung.* Aus Pentachlorpropan $C_3H_2Cl_5$ (aus
 erhalten, S. 317) und alkoholischem Kali (BORSCHKE, FITTIG, A. 133, 118). —
 Siedep.: 165° .

Propylenbromid $C_3H_6.Br_2$. 1. Gewöhnliches $CH_3.CHBr.CH_2Br$. *Bildung.* Aus
 lbromid und Brom bei 150° (LINNEMANN, A. 136, 51); aus Propylbromid und
 i 130° (LINNEMANN, A. 161, 41); aus Bromallyl $CH_2:CH.CH_2Br$ und conc. HBr
 neben normalem Propylenbromid (GEROMONT, A. 158, 370). — Siedep.: $141,6^\circ$
 ec. Gew. = 1,9463 bei 17° (L.); = 1,955 bei 9° . Entwickelt mit Zink und Essig-
 säure Propylen (vgl. LINNEMANN, B. 10, 1111); ebenso mit Natriumamalgam
 olierischer Lösung. Beim Erhitzen mit 4 Vol. conc. HJ auf 150° entsteht Isopro-
 d. Beim Erhitzen mit 15—20 Vol. Wasser und Bleioxyd auf $140-150^\circ$ werden
 Propionaldehyd und Propylenglykol gebildet (ELTEKOW, Z. 10, 212). Zerfällt
 itendem Kochen mit 36 Thln. Wasser in HBr, Propylenglykol und wenig Aceton
 IST, A. 196, 358). Bei der Einwirkung von alkoholischem Kali entstehen zwei
 Brompropylene C_3H_4Br und mit überschüssigem Kali Allylen C_3H_4 .

Formales (Trimethylenbromid) $CH_2Br.CH_2.CH_2Br$. *Bildung.* Aus Brom-
 d rauchender Bromwasserstoffsäure bei 100° (GEROMONT, A. 158, 370). — Dar-

Man sättigt trocknes Allylbromid bei -16 bis -19° mit trockenem Bromwasserstoff-
 s im Dunkeln bei $35-40^\circ$ stehen und wiederholt die Sättigung so oft, bis kein HBr
 orbiert wird (ERLENMEYER, A. 197, 180).

ig; Siedep.: $160-163^\circ$ bei 719 mm; spec. Gew. = 2,0177 bei 0° (G.); = 1,9839
 (REBOUL, A. ch. [5] 14, 472). Zink wirkt auf die alkoholische Lösung nicht
 ANEJEW, Unterschied von gewöhnlichem $C_3H_6.Br_2$). Beim Behandeln mit alko-
 n Kali entstehen Bromallyl oder Aethylallyläther. Natrium entwickelt daraus bei
 öhnliches Propylen (REBOUL, BOURGOIN, Bl. 28, 54).

Bromacetol $CH_3.CBr_2.CH_3$. *Bildung.* Aus Aceton und PBr_3 (LINNEMANN, A.
), oder $PCl_3.Br_2$ (FRIEDEL, LADENBURG, Z. 1868, 48). Aus Allylen und höchst
 Br oder aus β -Brompropylen und HBr (REBOUL, A. ch. [5] 14, 465). — Dar-

Siehe α - C_3H_5Br (S. 320). — Siedep.: $114-114,5^\circ$ bei 740 mm; spec. Gew. = 1,8149
 = 1,7825 bei 20° (F., L.); = 1,875 bei 10° (R.). Wird von alkoholischem Kali
 pamer zersetzt als Propylenbromid; zerfällt mit alkoholischem Kali oder mit
 chem Kaliumacetat in HBr und β - C_3H_5Br . Beim Erhitzen mit Wasser auf 160°
 Aceton. Mit Zink und Essigsäure wird Propan C_3H_8 gebildet (LINNEMANN,
 57).

Propylidenbromid $CH_2.CH_2.CHBr_2$. *Bildung.* Aus α -Brompropylen CH_2
 Br und conc. HBr, in der Kälte, neben Propylenbromid (REBOUL, A. ch. [5] 14,
 ropionaldehyd und PBr_3 geben nur Spuren von Propylidenbromid. — Siedep.:
 $^\circ$.

Brompropan C_3H_7Br . 1. Brompropylenbromid $CH_3.CHBr.CHBr_2$. *Bil-*
 Aus α -Brompropylen und Brom (REBOUL, A. ch. [5] 14, 481). Aus Propylen-
 mid Brom (?) (WÜRTZ, A. 104, 246); aus Isopropylbromür und Brom bei 150° (?)
 ANN, A. 136, 61). — Siedep.: $200-201^\circ$ (cor.); spec. Gew. = 2,356 bei 18° .

ebromtes Bromacetol $CH_3.CBr_2.CH_2Br$. *Bildung.* Aus β -Brompropylen
 n (REBOUL, A. ch. [5] 14, 476). — Siedep.: $190-191^\circ$ (cor.); spec. Gew. =
 $1,8^\circ$; = 2,33 bei 12° .

3. Tribromhydrin $\text{CH}_2\text{Br}.\text{CHBr}.\text{CH}_2\text{Br}$. *Bildung*. Aus Jodallyl $\text{CH}_2:\text{CH}.\text{CH}$ und Brom (WÜRTZ, A. 104, 247); aus Epibromhydrin oder Dibromhydrin und PI (BERTHELOT, LUCA, A. 101, 76; vgl. HENRY, A. 154, 369); aus Bromallyl $\text{C}_3\text{H}_5\text{Br}$ und Brom. Aus Isopropylbromid und Brom bei 150° (?) (LINNEMANN, A. 136, 63). — *Darstellung*. Man gießt auf 1 Thl. im Kältegemisch befindliches Jodallyl allmählich $1\frac{1}{2}$ Thl. Brom und filtrirt nach 24 Stunden vom gefällten Jod ab (WÜRTZ).

Flüssig, erstarrt in der Kälte zu Prismen, die bei $16-17^\circ$ schmelzen. Siedep.: 2 bis 221° (H.); spec. Gew. = 2,407 bei 10° (H.); = 2,436 bei 23° (W.). Beim Behandeln mit Silberacetat entsteht Triacetin $\text{C}_9\text{H}_5(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3$, mit KCy bildet sich Tricyanhydrin $\text{C}_9\text{H}_5(\text{CN})_3$. Festes Kali erzeugt zwei isomere Epidibromhydrine $\text{C}_3\text{H}_4\text{Br}_2$; alkoholisches Kali liefert Aethylpropargyläther $\text{C}_3\text{H}_3\text{O}.\text{C}_2\text{H}_5$. Mit alkoholischem Ammoniak entsteht zuerst Dibromallylamin $(\text{C}_3\text{H}_4\text{Br})_2\text{NH}$, und dann Pikolin.

Tetrabrompropan $\text{C}_3\text{H}_4\text{Br}_4$. 1. Allylentetrabromid $\text{CH}_2.\text{CBr}_2.\text{CHBr}_2$. *Bildung*. Aus Allylen und Brom (OPPENHEIM, A. 132, 124). — Flüssig; siedet bei 2 bis 230° unter theilweiser Zersetzung. Unter dem Drucke von 1 cm siedet es unzersetzt bei $110-130^\circ$; spec. Gew. = 2,94 bei 0° . Mit alkoholischem Kali zerfällt es in HBr und $\text{C}_3\text{H}_3\text{Br}_3$ (Siedep.: $190-195^\circ$; PINNER) und mit alkoholischem Kaliumacetat in HBr und $\text{C}_3\text{H}_2\text{Br}_3$ (Siedep.: $183-185^\circ$; OPPENHEIM, Z. 1865, 719).

2. Symmetrisches Allylentetrabromid $\text{CH}_2\text{Br}.\text{CBr}_2.\text{CH}_2\text{Br}$. *Bildung*. Aus symmetrischem Allylen und Brom (HARTENSTEIN, J. pr. [2] 7,317). — Dünne Blätter in Aether leicht löslich. Schmelzp.: 195° .

3. Tetrabromglycid (REBOUL, A. Spl. 1, 232). *Bildung*. Aus Epidichlorhydrin und Brom. — Siedep.: $250-252^\circ$; spec. Gew. = 2,64.

4. Dibrompropylenbromid. Aus Propylenbromid und Brom (CAHOUS, A. 1884, 284). — Siedep.: 226° ; spec. Gew. = 2,469.

5. Dreifachgebromtes Isopropylbromid. *Bildung*. Aus Isopropylbromid und Brom bei 150° (LINNEMANN, A. 136, 64). — Krystalle, wenig löslich in kaltem Weingeist. Schmelzp.: 69° . Siedet unter starker Zersetzung bei $230-240^\circ$.

Pentabrompropan $\text{C}_3\text{H}_3\text{Br}_5$. *Bildung*. 1. Aus Tribrompropylen $\text{C}_3\text{H}_3\text{Br}_3$ und Brom (PINNER, A. 179, 60; vgl. OPPENHEIM, Z. 1865, 719). — Prismen; Schmelzp.: 115° .

2. Tribrompropylenbromid. *Bildung*. Aus Propylenbromid und Brom (CAHOUS). — Siedep.: 255° ; spec. Gew. = 2,601.

3. Propargylpentabromid $\text{CHBr}_2.\text{CBr}_2.\text{CH}_2\text{Br}$. *Bildung*. Aus Propargylbromid $\text{C}_3\text{H}_3\text{Br}$ und Brom (HENRY, B. 7, 761). — Zähflüssige, nicht flüchtige Flüssigkeit; spec. Gew. = 3,01 bei 10° .

Monobrompropylen $\text{C}_3\text{H}_5\text{Br}$. 1. α -Brompropylen $\text{CH}_3.\text{CH}_2:\text{CHBr}$. *Bildung*. Entsteht, neben $\beta\text{-C}_3\text{H}_5\text{Br}$, beim Behandeln von Propylenbromid mit alkoholischem Kali (REBOUL, A. ch. [5] 14, 479). — *Darstellung*. Man behandelt das Gemenge von α - und $\beta\text{-C}_3\text{H}_5\text{Br}$ mit sehr conc. HBr 5—6 Tage lang in der Kälte. Das meiste $\alpha\text{-C}_3\text{H}_5\text{Br}$ bleibt unverändert. Von den gebildeten Bromiden $\text{C}_3\text{H}_6\text{Br}_2$ wird das bei $115-135^\circ$ siedende, der größten Theil aus $\text{CH}_3.\text{CBr}_2.\text{CH}_3$ bestehend, in kochendes, alkoholisches Kali getropft. Durch Zersetzung werden die beigemengten isomeren Bromide $\text{CH}_3.\text{CHBr}.\text{CH}_2\text{Br}$ und $\text{CH}_3.\text{CH}_2.\text{CHBr}_2$ zerstört, und es hinterbleibt reines Bromacetol (REBOUL). — Siedep.: $59,5-60^\circ$ bei 740 mm; spec. Gew. = 1,428 bei $19,5^\circ$. Verbindet sich selbst bei 100° viel langsamer mit HBr als $\beta\text{-C}_3\text{H}_5\text{Br}$. Bei anhaltender Einwirkung von HBr entsteht wesentlich Propylenbromid und daneben Propylidenbromid. Verbindet sich mit Brom zu $\text{C}_3\text{H}_5\text{Br}_2$ (Siedep.: $200-201^\circ$). Giebt mit alkoholischem Kali Allylen.

2. β -Brompropylen (Bromwasserstoffallylen) $\text{CH}_3.\text{CBr}:\text{CH}_2$. *Bildung*. Aus Propylenbromid und alkoholischem Kali, neben $\alpha\text{-C}_3\text{H}_5\text{Br}$. Aus Bromacetol $\text{CH}_3.\text{CBr}_2.\text{CH}_3$ und alkoholischem Kali (REBOUL, A. ch. [5] 14, 474). Aus Allylen und conc. HBr (REBOUL). — *Darstellung*. Man erhitzt 5—6 Stunden lang Bromacetol mit 1 Mol. Natriumäthylat auf 100° (REBOUL). — Siedep.: $47-48^\circ$ bei 742 mm; spec. Gew. = 1,362 bei 20° ; = 1,39 bei 9° . Verbindet sich auch in der Kälte leicht mit HBr zu Bromacetol. Mit Brom entsteht $\text{C}_3\text{H}_5\text{Br}_2$ (Siedep.: $200-201^\circ$).

3. γ -Brompropylen (Allylbromid) $\text{CH}_2:\text{CH}.\text{CH}_2\text{Br}$. Siedep.: $70-71^\circ$ (bei 760 mm; Allylalkohol).

Dibrompropylen $\text{C}_3\text{H}_4\text{Br}_2$. 1. α -Epidibromhydrin $\text{CH}_2\text{Br}.\text{CBr}:\text{CH}_2$. *Bildung*. Aus Tribromhydrin und festem Kali, neben β -Epidibromhydrin (HENRY, A. 154, 369). Beim Behandeln einer ätherischen Lösung von Tribromhydrin mit Natrium entsteht $\alpha\text{-C}_3\text{H}_4\text{Br}_2$ (TOLLENS, A. 156, 168). — Siedep.: $140-143^\circ$.

2. β -Epidibromhydrin $\text{CH}_2\text{Br}.\text{CH}:\text{CHBr}$. *Bildung*. Aus Tribromhydrin und festem Kali (REBOUL, A. Spl. 1, 230). — Siedep.: $151-152^\circ$; spec. Gew. = 2,06 bei 20° .

behandeln mit Kalisalzen (Kaliumacetat, Rhodankalium) entstehen Ester des Allylkohols.

Allylendibromid $CH_2.CBr:CHBr$. *Bildung*. Aus Allylen und Brom (OPPENHEIM, A. 132, 126); aus gebromtem Propylenbromid und Silberacetat bei $110-120^\circ$ (ANN, A. 136, 56). — Siedep.: 132° (O.); $127-131^\circ$ (L.); spec. Gew. = 2,05 bei $19,8$ bei 15° . Entwickelt mit Natrium Allylen.

β -Brompropylen C_3H_5Br . 1. Aus Allylentetrabromid und alkoholischem Acetat (OPPENHEIM, Z. 1865, 719), oder Natronlauge (PINNER, A. 179, 59). — zersetzt bei $183-185^\circ$ (O.); bei $190-195^\circ$ (P.). Verbindet sich mit Brom zu normalem $C_3H_6Br_2$.

Allylsilber und Brom erhielt LIEBERMANN (A. 135, 276) ein Bromid $C_3H_5Br_2$, der Destillation in HBr und $C_3H_4Br_2$ zerfiel. Es war offenbar $C_3H_5Br_2$ und H_2Br_2 .

Propargyltribromid $CHBr:CBr.CH_2Br$. *Bildung*. Aus Propargylbromid und Brom (HENRY, B. 7, 761). — Nicht flüchtige Flüssigkeit; spec. Gew. = 2,53

Isotribrompropylen C_3HBr_3 . *Bildung*. Aus Bromallyl und jodhaltigem Brom (MERZ, WEITH, B. 11, 2243). — Oel; zersetzt sich völlig bei 180° . Mit Wasser langsam flüchtig. Giebt beim Erhitzen mit jodhaltigem Brom auf $280-300^\circ$: Br_2 , C_2Br_4 .

Normale Bromide C_3H_6ClBr . 1. Normales (Trimethylen-)Chlorobromid $CH_2.CH_2Br$. *Bildung*. Aus normalem $C_3H_6Br_2$ und $HgCl_2$ oder aus Chlorallyl schender HBr bei 100° , neben sehr wenig $CH_2Cl.CHBr.CH_2$ (REBOUL, A. ch. 187). — Siedep.: $140-142^\circ$, bei 746 mm; spec. Gew. = 1,63 bei 8° . Giebt beim mit alkoholischem Kali Aethylallyläther.

$CH_2.CHBr.CH_2Cl$. *Bildung*. Entsteht in kleiner Menge aus Allylchlorid und der HBr, neben normalem C_3H_6ClBr (REBOUL). — Siedep.: 120° . Zerfällt mit chem Kali in HCl und β -Brompropylen C_3H_5Br .

Chlorobromid $CH_2.CHCl.CH_2Br$ (?). *Bildung*. Durch Kochen von Propylen mit $HgCl_2$ (FRIEDEL, SILVA, Bl. 17, 532). — Siedep.: 120° ; spec. Gew. = 1,585 = 1,475 bei 16° . Zerfällt mit alkoholischem Kali in HBr und C_3H_5Cl . (Offen stehen aus $C_3H_5Br_2$ und $HgCl_2$ die Chlorobromide 2 und 3).

Chlorobromid C_3H_5BrCl . *Bildung*. Bei der Einwirkung von Chlorbrom auf (SIMPSON, Bl. 31, 410). — Siedep.: $118-120^\circ$. Identisch mit dem Chlorobromid 1.

Chlorbromacetol $CH_2.CClBr.CH_3$. *Bildung*. Aus β -Chlorpropylen und conc. der Kälte (REBOUL, A. ch. [5] 14, 482). — Siedep.: $93-95,5^\circ$ bei 745 mm; spec. 1,474 bei 21° . Zerfällt mit alkoholischem Kali in HBr, β - C_3H_5Cl und schließlich in.

Propylidenchlorobromid $CH_2.CH_2.CHClBr$. *Bildung*. Aus α -Chlorpropylen schender HBr in der Kälte (REBOUL). — Siedep.: $110-112^\circ$; spec. Gew. = 1,59 Zerfällt mit alkoholischem Kali in HBr und α - C_3H_5Cl .

Isordibrompropan $C_3H_5ClBr_2$. 1. α -Chlorpropylenbromid $CH_2.CHBr.CHClBr$. g. Aus α -Chlorpropylen und Brom (REBOUL, Bl. 26, 278). — Siedep.: 177 bis 180° (S.).

β -Chlorpropylenbromid $CH_2.CClBr.CH_2Br$. *Bildung*. Aus β -Chlorpropylen (FRIEDEL, SILVA, Bl. 17, 533; REBOUL, Bl. 26, 278). — Siedep.: $169-170^\circ$; w. = 2,064 bei 0° (FRIEDEL, A. 112, 237). Giebt mit alkoholischem Kaliumst C_3H_5ClBr und dann Aethylpropargyläther (OPPENHEIM, A. Spl. 6, 372).

Chlorallylbromid (Chlordibromhydrin) $CH_2Br.CHBr.CH_2Cl$. *Bildung*. Chlorallyl $CH_2:CH.CH_2Cl$ und Brom (OPPENHEIM, A. Spl. 6, 373); aus Epichlor- C_3H_5ClO und PBr_3 (REBOUL, A. Spl. 1, 230) oder PCl_3Br_2 (DARMSTÄDTER, A. 11). — Siedep.: 195° (O.), $195-200^\circ$ (D.), $202-203^\circ$ (R.); spec. Gew. = 2,085 bei 15° (D.). Zerfällt mit festem Kali in HBr und C_3H_5ClBr . Mit chem Kali wird Propargyläther gebildet.

Chlordibromhydrin $CH_2Br.CHCl.CH_2Br$. *Bildung*. Aus Dibromhydrin und (KETHLOT, LUCA, J. 1857, 476). — Siedep.: 200° .

Bromallylchlorobromid $(C_3H_5Br)ClBr$. *Bildung*. Aus Bromallyl und Chlor- der Kälte (SIMPSON, Bl. 31, 410). — Siedep.: $197-199^\circ$.

Isotribrompropan $C_3H_4ClBr_3$. *Bildung*. Aus Chlorbromglycid C_3H_4ClBr und (REBOUL, A. Spl. 1, 231). — Siedep.: 238° ; spec. Gew. = 2,39 bei 14° .

3. Tribromhydrin $\text{CH}_2\text{Br}.\text{CHBr}.\text{CH}_2\text{Br}$. *Bildung*. Aus Jodallyl $\text{CH}_2:\text{CH}.\text{CH}_2\text{I}$ und Brom (WÜRTZ, A. 104, 247); aus Epibromhydrin oder Dibromhydrin und Phosphor (BERTHELOT, LUCA, A. 101, 76; vgl. HENRY, A. 154, 369); aus Bromallyl $\text{C}_3\text{H}_5\text{Br}$ und Brom. Aus Isopropylbromid und Brom bei 150° (?) (LINNEMANN, A. 136, 63). — *Darstellung*. Man gießt auf 1 Thl. im Kältegemisch befindliches Jodallyl allmählich $1\frac{1}{2}$ Thl. Brom und filtrirt nach 24 Stunden vom gefällten Jod ab (WÜRTZ).

Flüssig, erstarrt in der Kälte zu Prismen, die bei $16-17^\circ$ schmelzen. Siedep.: 21 bis 221° (H.); spec. Gew. = 2,407 bei 10° (H.); = 2,436 bei 23° (W.). Beim Behandeln mit Silberacetat entsteht Triacetin $\text{C}_9\text{H}_5(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3$, mit KCy bildet sich Tricyanhydrin $\text{C}_9\text{H}_5(\text{CN})_3$. Festes Kali erzeugt zwei isomere Epidibromhydrine $\text{C}_3\text{H}_4\text{Br}_2$; alkoholisches Kali liefert Aethylpropargyläther $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}.\text{C}_2\text{H}_5$. Mit alkoholischem Ammoniak entsteht zuerst Dibromallylamin $(\text{C}_3\text{H}_4\text{Br})_2\text{NH}$, und dann Pikolin.

Tetrabrompropan $\text{C}_3\text{H}_4\text{Br}_4$. 1. Allylentetrabromid $\text{CH}_2.\text{CBr}_2.\text{CHBr}_2$. *Bildung*. Aus Allylen und Brom (OPPENHEIM, A. 132, 124). — Flüssig; siedet bei 2 bis 230° unter theilweiser Zersetzung. Unter dem Drucke von 1 cm siedet es unzersetzt bei $110-130^\circ$; spec. Gew. = 2,94 bei 0° . Mit alkoholischem Kali zerfällt es in HI und $\text{C}_3\text{H}_3\text{Br}_3$ (Siedep.: $190-195^\circ$; PINNER) und mit alkoholischem Kaliumacetat in HI und $\text{C}_3\text{H}_2\text{Br}_3$ (Siedep.: $183-185^\circ$; OPPENHEIM, Z. 1865, 719).

2. Symmetrisches Allylentetrabromid $\text{CH}_2\text{Br}.\text{CBr}_2.\text{CH}_2\text{Br}$. *Bildung*. Aus symmetrischem Allylen und Brom (HARTENSTEIN, J. pr. [2] 7,317). — Dünne Blättchen in Aether leicht löslich. Schmelzp.: 195° .

3. Tetrabromglycid (REBOUL, A. Spl. 1, 232). *Bildung*. Aus Epidichlorhydrin und Brom. — Siedep.: $250-252^\circ$; spec. Gew. = 2,64.

4. Dibrompropylenbromid. Aus Propylenbromid und Brom (CAHOUS, A. 1, 284). — Siedep.: 226° ; spec. Gew. = 2,469.

5. Dreifachgebromtes Isopropylbromid. *Bildung*. Aus Isopropylbromid und Brom bei 150° (LINNEMANN, A. 136, 64). — Krystalle, wenig löslich in kaltem Weingeist. Schmelzp.: 69° . Siedet unter starker Zersetzung bei $230-240^\circ$.

Pentabrompropan $\text{C}_3\text{H}_3\text{Br}_5$. *Bildung*. 1. Aus Tribrompropylen $\text{C}_3\text{H}_3\text{Br}_3$ und Brom (PINNER, A. 179, 60; vgl. OPPENHEIM, Z. 1865, 719). — Prismen; Schmelzp.: 17° .

2. Tribrompropylenbromid. *Bildung*. Aus Propylenbromid und Brom (CAHOUS). — Siedep.: 255° ; spec. Gew. = 2,601.

3. Propargylpentabromid $\text{CHBr}_2.\text{CBr}_2.\text{CH}_2\text{Br}$. *Bildung*. Aus Propargylbromid $\text{C}_3\text{H}_3\text{Br}$ und Brom (HENRY, B. 7, 761). — Zäh, nicht flüchtige Flüssigkeit; spec. Gew. = 3,01 bei 10° .

Monobrompropylen $\text{C}_3\text{H}_5\text{Br}$. 1. α -Brompropylen $\text{CH}_3.\text{CH}_2:\text{CHBr}$. *Bildung*. Entsteht, neben β - $\text{C}_3\text{H}_5\text{Br}$, beim Behandeln von Propylenbromid mit alkoholischem Kali (REBOUL, A. ch. [5] 14, 479). — *Darstellung*. Man behandelt das Gemenge von α - und β - $\text{C}_3\text{H}_5\text{Br}$ mit sehr conc. HBr 5—6 Tage lang in der Kälte. Das meiste α - $\text{C}_3\text{H}_5\text{Br}$ bleibt unverändert. Von den gebildeten Bromiden $\text{C}_3\text{H}_6\text{Br}_2$ wird das bei $115-135^\circ$ siedende, der größten Theil aus $\text{CH}_3.\text{CBr}_2.\text{CH}_3$ bestehend, in kochendes, alkoholisches Kali getropft. Hierdurch werden die beigemengten isomeren Bromide $\text{CH}_3.\text{CHBr}.\text{CH}_2\text{Br}$ und $\text{CH}_3.\text{CH}_2.\text{CHBr}_2$ zerstört, und es hinterbleibt reines Bromacetol (REBOUL). — Siedep.: $59,5-60^\circ$ bei 740 mm; spec. Gew. = 1,428 bei $19,5^\circ$. Verbindet sich selbst bei 100° viel langsamer mit HI als β - $\text{C}_3\text{H}_5\text{Br}$. Bei anhaltender Einwirkung von HBr entsteht wesentlich Propylenbromid und daneben Propylidenbromid. Verbindet sich mit Brom zu $\text{C}_3\text{H}_5\text{Br}_3$ (Siedep.: $200-201^\circ$). Giebt mit alkoholischem Kali Allylen.

2. β -Brompropylen (Bromwasserstoffallylen) $\text{CH}_3.\text{CBr}:\text{CH}_2$. *Bildung*. Aus Propylenbromid und alkoholischem Kali, neben α - $\text{C}_3\text{H}_5\text{Br}$. Aus Bromacetol $\text{CH}_3.\text{CBr}_2.\text{CH}_3$ und alkoholischem Kali (REBOUL, A. ch. [5] 14, 474). Aus Allylen und conc. HBr (REBOUL). — *Darstellung*. Man erhitzt 5—6 Stunden lang Bromacetol mit 1 Mol. Natriumäthylat auf 100° (REBOUL). — Siedep.: $47-48^\circ$ bei 742 mm; spec. Gew. = 1,362 bei 20° ; = 1,39 bei 9° . Verbindet sich auch in der Kälte leicht mit HBr zu Bromacetol. Mit Brom entsteht $\text{C}_3\text{H}_5\text{Br}_3$ (Siedep.: $200-201^\circ$).

3. γ -Brompropylen (Allylbromid) $\text{CH}_2:\text{CH}.\text{CH}_2\text{Br}$. Siedep.: $70-71^\circ$ (mit Allylalkohol).

Dibrompropylen $\text{C}_3\text{H}_4\text{Br}_2$. 1. α -Epidibromhydrin $\text{CH}_2\text{Br}.\text{CBr}:\text{CH}_2$. *Bildung*. Aus Tribromhydrin und festem Kali, neben β -Epidibromhydrin (HENRY, A. 154, 37). Beim Behandeln einer ätherischen Lösung von Tribromhydrin mit Natrium entsteht α - $\text{C}_3\text{H}_4\text{Br}_2$ (TOLLENS, A. 156, 168). — Siedep.: $140-143^\circ$.

2. β -Epidibromhydrin $\text{CH}_2\text{Br}.\text{CH}:\text{CHBr}$. *Bildung*. Aus Tribromhydrin und festem Kali (REBOUL, A. Spl. 1, 230). — Siedep.: $151-152^\circ$; spec. Gew. = 2,06 bei 10° .

den mit Kalisalzen (Kaliumacetat, Rhodankalium) entstehen Ester des Alkohols.

Glendibromid $CH_2.CBr:CHBr$. *Bildung*. Aus Allylen und Brom (OPPENHEIM, Z. 1865, 719), oder gebromtem Propylenbromid und Silberacetat bei $110-120^\circ$ (S., A. 136, 56). — Siedep.: 132° (O.); $127-131^\circ$ (L.); spec. Gew. = 2,05 bei 15° . Entwickelt mit Natrium Allylen.

Isopropylen C_3H_5Br . 1. Aus Allylentetrabromid und alkoholischem Silber (OPPENHEIM, Z. 1865, 719), oder Natronlauge (PINNER, A. 179, 59). — Zersetzt bei $183-185^\circ$ (O.); bei $190-195^\circ$ (P.). Verbindet sich mit Brom zu $C_3H_4Br_2$.

Allylsilber und Brom erhielt LIEBERMANN (A. 135, 276) ein Bromid $C_3H_5Br_2$. Destillation in HBr und $C_3H_4Br_2$ zerfiel. Es war offenbar $C_3H_5Br_2$ und Br_2 .

Propargyltribromid $CHBr:CBr.CH_2Br$. *Bildung*. Aus Propargylbromid und Brom (HENRY, B. 7, 761). — Nicht flüchtige Flüssigkeit; spec. Gew. = 2,53

Brompropylen C_3H_4Br . *Bildung*. Aus Bromallyl und jodhaltigem Brom (ERZ, WEITH, B. 11, 2243). — Öl; zersetzt sich völlig bei 180° . Mit Wasser langsam flüchtig. Giebt beim Erhitzen mit jodhaltigem Brom auf $280-300^\circ$: C_3Br_4 .

Normale Bromide C_3H_7ClBr . 1. Normales (Trimethylen-)Chlorobromid CH_2Br . *Bildung*. Aus normalem C_3H_7Br und $HgCl_2$ oder aus Chlorallyl und HBr bei 100° , neben sehr wenig $CH_2Cl.CHBr.CH_2$ (REBOUL, A. ch. — Siedep.: $140-142^\circ$, bei 746 mm; spec. Gew. = 1,63 bei 8° . Giebt beim alkoholischen Kali Aethylallyläther.

$CHBr.CH_2Cl$. *Bildung*. Entsteht in kleiner Menge aus Allylchlorid und HBr, neben normalem C_3H_7ClBr (REBOUL). — Siedep.: 120° . Zerfällt mit Kali in HCl und β -Brompropylen C_3H_5Br .

Chlorobromid $CH_2.CHCl.CH_2Br$ (?). *Bildung*. Durch Kochen von Propylen- $HgCl_2$ (FRIEDEL, SILVA, Bl. 17, 532). — Siedep.: 120° ; spec. Gew. = 1,585, 1,475 bei 16° . Zerfällt mit alkoholischem Kali in HBr und C_3H_7Cl . (Offenbar aus C_3H_7Br und $HgCl_2$ die Chlorobromide 2 und 3).

Chlorobromid C_3H_7BrCl . *Bildung*. Bei der Einwirkung von Chlorbrom auf Propylen (SIMPSON, Bl. 31, 410). — Siedep.: $118-120^\circ$. Identisch mit dem Chlorobromid

Chlorbromacetol $CH_2.CClBr.CH_2$. *Bildung*. Aus β -Chlorpropylen und conc. HCl (REBOUL, A. ch. [5] 14, 482). — Siedep.: $93-95,5^\circ$ bei 745 mm; spec. Gew. = 1,74 bei 21° . Zerfällt mit alkoholischem Kali in HBr, β - C_3H_7Cl und schließlich

Allylidenchlorobromid $CH_2.CH_2.CHClBr$. *Bildung*. Aus α -Chlorpropylen und HBr in der Kälte (REBOUL). — Siedep.: $110-112^\circ$; spec. Gew. = 1,59. Zerfällt mit alkoholischem Kali in HBr und α - C_3H_7Cl .

Chlorbrompropan C_3H_7ClBr . 1. α -Chlorpropylenbromid $CH_2.CHBr.CHClBr$. Aus α -Chlorpropylen und Brom (REBOUL, Bl. 26, 278). — Siedep.: 177 bis

β -Chlorpropylenbromid $CH_2.CClBr.CH_2Br$. *Bildung*. Aus β -Chlorpropylen und Brom (FRIEDEL, SILVA, Bl. 17, 533; REBOUL, Bl. 26, 278). — Siedep.: $169-170^\circ$; spec. Gew. = 2,064 bei 0° (FRIEDEL, A. 112, 237). Giebt mit alkoholischem Kaliumbromid C_3H_7ClBr und dann Aethylpropargyläther (OPPENHEIM, A. Spl. 6, 372).

Propargylbromid (Chlordibromhydrin) $CH_2Br.CHBr.CH_2Cl$. *Bildung*. Aus Allylchlorid $CH_2:CH.CH_2Cl$ und Brom (OPPENHEIM, A. Spl. 6, 373); aus Epichlorhydrin und PBr_3 (REBOUL, A. Spl. 1, 230) oder PCl_3Br_2 (DARMSTÄDTER, A. — Siedep.: 195° (O.), $195-200^\circ$ (D.), $202-203^\circ$ (R.); spec. Gew. = 2,085 bei $20,04$ bei 15° (D.). Zerfällt mit festem Kali in HBr und C_3H_7ClBr . Mit Kali wird Propargyläther gebildet.

Dibromhydrin $CH_2Br.CHCl.CH_2Br$. *Bildung*. Aus Dibromhydrin und Chlor (DELOT, LUCA, J. 1857, 476). — Siedep.: 200° .

Allylchlorobromid (C_3H_5Br) $ClBr$. *Bildung*. Aus Bromallyl und Chlor in der Kälte (SIMPSON, Bl. 31, 410). — Siedep.: $197-199^\circ$.

Chlorbrompropan C_3H_7ClBr . *Bildung*. Aus Chlorbromglycid C_3H_4ClBr und Brom (SIMPSON, A. Spl. 1, 231). — Siedep.: 238° ; spec. Gew. = 2,39 bei 14° .

Dichlorbrompropan $C_3H_5Cl_2Br$. 1. Brompropylenchlorid $CH_2=CHClCHBrCl$. *Bildung.* Aus (α -?) Brompropylen und Chlor (LINNEMANN, A. 138, 123). — Siedep.: 156—160°.

2. Bromdichlorhydrin $CH_2ClCHBrCH_2Cl$. *Bildung.* Aus Dichlorhydrin und PBr_3 (BERTHELOT, LUCA, J. 1857, 477). — Siedep.: 176°.

3. Dichlorbromhydrin $CH_2ClCHClCH_2Br$. *Bildung.* Aus Chlorbromhydrin $CH_2ClCH(OH)CH_2Br$ und PCl_5 .

4. Allyldichlorobromid. *Bildung.* Aus Bromallyl und Chlorbrom bei 100° (SIMPSON, Bl. 31, 410). — Siedep.: 180—187°.

Dichlordibrompropan $C_3H_4Cl_2Br_2$. 1. α -Epidichlorhydrinbromid $CHClCClBrCH_2Br$. *Bildung.* Aus α -Epidichlorhydrin und Brom (FRIEDEL, SILVA, J. 1872, 323). — Siedep.: 205°; spec. Gew. = 2,161 bei 0°; = 2,112 bei 25°.

2. β -Epidichlorhydrinbromid $CH_2ClCHBrCHClBr$. *Bildung.* Aus β -Epidichlorhydrin und Brom (REBOUL, A. Spl. 1, 231; FRIEDEL, SILVA, J. 1872, 324; HARTENSTEIN, J. pr. [2] 7, 313). — Siedep.: 220—221°; spec. Gew. = 2,10 bei 13° (B.), 220—225°; spec. Gew. = 2,190 bei 0°; = 2,147 bei 25° (F., S.); Siedep.: 212°; spec. Gew. = 2,083 bei 17,5° (H.).

3. Allylendichlorodibromid $CH_2CClBrCHClBr$. *Bildung.* Aus Allylchlorid und Brom (FRIEDEL, SILVA, J. 1872, 322; PINNER, A. 179, 44). — Siedep.: 188° (F., S.); 188° (P.). Zerfällt mit alkoholischem Kali in HBr und $C_3H_5Cl_2Br$ (Siedep.: 143°).

Dichlortribrompropan $C_3H_3Cl_2Br_3$. *Bildung.* Aus Dichlorobrompropylen $C_3H_3Cl_2Br$ (Siedep.: 143°) und Brom (PINNER, A. 179, 45). — Krystalle. Schmelzp.: 207°. In kaltem Alkohol ziemlich löslich. Geht durch alkoholisches Kali wieder in das bei 143° siedende $C_3H_3Cl_2Br$ über.

Chlorbrompropylen C_3H_4ClBr . 1. $CH_3.CCl:CHBr$ (?). *Bildung.* Aus β -Chlorpropylenbromid $CH_3.CClBrCH_2Br$ und alkoholischem Kali (FRIEDEL, A. 112, 237). — Siedep.: 105°.

2. Chlorbromglycid $CH_2:CHBrCH_2Cl$. *Bildung.* Aus Chlordibromhydrin ($CH_2BrCHBrCH_2Cl$) und festem Kali (REBOUL, A. Spl. 1, 230). Aus Chlorallylbromid und festem Kali (OPPENHEIM, A. Spl. 6, 374). — Siedep.: 126—127°; spec. Gew. = 1,63 bei 14° (R.).

3. β -Bromallylchlorid $CHBr:CH.CH_2Cl$. *Bildung.* Aus β -Bromallylalkohol und PCl_5 (HENRY, B. 5, 453). — Siedep.: 120°; spec. Gew. = 1,63 bei 11°.

Dichlorbrompropylen $C_3H_3Cl_2Br$. *Bildung.* Aus Allylendichlorodibromid und alkoholischem Kali (PINNER, A. 179, 45). — Siedep.: 143°. Verbindet sich mit Benzol zu krystallisiertem $C_3H_3Cl_2Br_3$ (Schmelzp.: 207°).

Propylenjodid $C_3H_5J_2$. 1. Gewöhnliches $CH_3.CHJ.CH_2J$. *Bildung.* Aus Propylen und Jod an der Sonne oder bei 50—60° (BERTHELOT, LUCA, J. 1854, 453). Flüssig; spec. Gew. = 2,490 bei 18,5°. Zerfällt mit alkoholischem Kali in Jod und Propylen.

2. Jodacetol (Allylendihydrojodid) $CH_3.CJ_2.CH_3$. *Bildung.* Aus Allylen und conc. HJ (OPPENHEIM, Z. 1865, 719; SEMENOW, Z. 1865, 725). — Siedet unter starker Zersetzung bei 147—148°. Mit Wasserdämpfen unzersetzt flüchtig; spec. Gew. = 2,4458 bei 0° (O.); = 2,4458 bei 0° (S.). Zerfällt mit alkoholischem Kali in HJ und β -C₃H₅J. Mit Silberoxyd entsteht Aceton (SOROKIN, Z. 1871, 264).

Jodpropylen C_3H_5J . 1. β -Jodpropylen (Allylenhydrojodid). *Bildung.* Aus Jodacetol $C_3H_5.2HJ$ und alkoholischem Kali (SEMENOW, Z. 1865, 725; OPPENHEIM, Z. 1865, 719). — Siedep.: 82° (S.); 93—103° (O.); spec. Gew. = 1,8346 bei 0°; = 1,8346 bei 16,4° (S.).

2. γ -Jodpropylen (Jodallyl) $CH_2:CH.CH_2J$. Siedep.: 101° (siehe Allylalkohol).

Dijodpropylen $C_3H_4J_2$. Allylendiiodür $CH_3.CJ:CHJ$. *Bildung.* Aus Allylen und einer Lösung von Jod in KJ an der Sonne (OPPENHEIM, Bl. 4, 434). — Flüssig. Siedep.: 198°; spec. Gew. = 2,62 bei 0°.

Trijodpropylen $C_3H_3J_3$. *Bildung.* Aus Allylensilber und ätherischer Jodlösung (LIEBERMANN, A. 135, 273). — Nadeln; zersetzt sich leicht am Lichte. Schmilzt bei 64° und zersetzt sich bei 78°. Sehr leicht löslich in Aether, weniger in Alkohol. Zerfällt mit alkoholischem Kali in HJ und C_3H_5J . Verhält sich wie eine gesättigte Verbindung und ist daher wahrscheinlich Trijodpropan $C_3H_5J_3$.

Gemischte Jodide. Chlorjodpropan C_3H_6ClJ . 1. Propylenchlorojodid $CHCl.CH_2J$. *Bildung.* Aus Propylen und wässriger Chlorjodlösung (SIMPSON, A. 137, 372). — Siedep.: 148—149° (SOROKIN, Z. 1870, 519; FRIEDEL, SILVA, Bl. 17, 536);

1,932 bei 0° , = 1,889 bei 25° . Beim Erwärmen mit rauchender Jodwasserstoffsäure entsteht Isopropyljodid. Alkoholisches Kali zerlegt in HJ und β -Chlorpropylen (S. Z. 1871, 264).

Chlorjodacetol $CH_3.CClJ.CH_3$. *Bildung.* Aus β -Chlorpropylen und conc. HJ (HEIM, A. Spl. 6, 359). Zersetzt sich beim Destillieren. Siedet bei 10 mm bei 0° . Spec. Gew. = 1,824 bei 0° . Giebt mit Silberbenzoat Benzoesäureacetonester feuchtem Silberoxyd: Aceton.

Chlorjodpropan C_3H_5ClJ . Dichlorjodhydrin $CH_2Cl.CHJ.CH_2Cl$ (?). *Bildung.* Chlorjodhydrin C_3H_5JClO und PCl_5 (HENRY, B. 4, 701). — Siedep.: 205° ; spec. Gew. 1,6 bei 9° .

Dieses mit ist wahrscheinlich das Produkt aus Chlorallyl und wässrigem Chlorjod identisch (SIMPSON, A. 136, 141). — Siedet bei $205\text{--}210^\circ$ unter geringer Zersetzung.

Bromjodpropan C_3H_5BrJ . 1. Propylenbromojodid $CH_3.CHJ.CH_2Br$ (?). *Bildung.* Aus Propylen und wässrigem Bromjod (SIMPSON, J. 1874, 327). — Flüssig, leicht unzersetzt bei $160\text{--}168^\circ$. Zerfällt mit alkoholischem Kali in HJ und C_3H_5Br . Bromjodacetol $CH_3.CBrJ.CH_3$. *Bildung.* Aus β -Bromopropylen und conc. HJ (S. A. ch. [5] 14, 483). — Siedet unter geringer Zersetzung bei $147\text{--}148^\circ$ (cor.); spec. Gew. = 2,20 bei 11° . Alkoholisches Kali erzeugt β - C_3H_5Br , neben etwas β - C_3H_5J .

Bromjodpropylen C_3H_4JBr , (wahrscheinlicher C_3H_5JBr). *Bildung.* Aus Jod- C_3H_5J und Brom (LIEBERMANN, A. 135, 275). — Schweres Oel, verbindet sich leicht mit Brom.

Chlorbromjodhydrin C_3H_5ClBrJ . *Bildung.* Aus Chlorjodhydrin C_3H_5ClJO und Brom (HENRY, B. 4, 702). — Nicht unzersetzt siedendes Oel. Spec. Gew. = 2,325 bei 10° . Entsteht auch aus Bromallyl und ClJ (?) (B. 3, 351).

Chlordinitropropan $C_3H_4Cl(NO_2)_2$ (?). *Bildung.* Aus Allylendichlorid (durch Zersetzung von Butyrchloral entstanden, S. 318) und rauchender Salpetersäure (PINNER, A. 49). — Nicht unzersetzt flüchtiges Oel. Liefert beim Behandeln mit Zinn und Salpetersäure: $C_3H_5Cl_2$ (Siedep.: $177\text{--}180^\circ$, = $CH_3.CHCl.CHCl$?), $C_3H_4Cl_2.NH_2$ und Trinitropropan $C_3H_4Cl_2(NO_2)_3$. (Siedep.: $190\text{--}195^\circ$.)

Chlornitropropylen $C_3H_3Cl(NO_2)_2$ entsteht sowohl beim Behandeln von Dichlorpropan, als auch von Trichlornitropropan mit Natronlauge. — Oel, Siedep.: 155 bis 160° (PINNER).

Butylen C_4H_8 . Existiert in drei isomeren Formen.

Normal- α -Butylen (Aethylvinyl, Aethyläthylen) $CH_3.CH_2.CH:CH_2$. *Bildung.* Aus normalem Butyljodür und alkoholischem Kali (SAYTZEW, J. pr. [2] 3, 88; GRABOWSKY, SAYTZEW, A. 179, 330; LIEBEN, ROSSI, A. 158, 164). Aus Bromäthylen C_2H_3Br (Vinylbromid) und Zinkäthyl (WÜRTZ, A. 152, 21). Aus normalem Butylamin und Salpetersäure, neben Butylalkohol (V. MEYER, B. 10, 136). — *Darstellung.* 100 g Normalbutyljodür, 200 g KHO und 150 g Alkohol (90%) werden im Wasserbade digeriert (S.). — Gas; Gemisch condensierbar. Siedep.: -5° . Verbindet sich leicht mit HJ zu secundärbutyliodür und mit unterchloriger Säure zu gechlortem Methyläthylcarbinol $CH_3.CH(OH).CH_2Cl$.

Normal- β -Butylen $C_4H_8.Br_2 = CH_3.CH_2.CHBr.CH_2Br$. *Bildung.* Aus α -Butylen und Brom: Normalbutylbromid und Brom bei 150° (LINNEMANN, A. 161, 199). — Siedep.: $165,6^\circ$; spec. Gew. = 1,876 bei 0° (WÜRTZ); = 1,8503 bei 0° und = 1,8204 bei 20° , Wasser von 0° (GRABOWSKY, SAYTZEW). Giebt mit Natrium α -Butylen.

Isobutylen (Pseudobutylen, symmetrisches Dimethyläthylen) $CH_3.CH:CH.CH_3$. *Bildung.* Aus secundärem Butyljodür und alkoholischem Kali (LUTYNS, A. 129, 275; LIEBEN, A. 150, 108). Entsteht, neben Isobutylen, beim Eintropfen von Isobutylalkohol auf stark erhitztes Chlorzink (LE BEL, GREENE, Am. 2, 23), und ebenso, neben Isobutylen, aus Normalbutylalkohol und $ZnCl_2$ (LE BEL, GREENE). Auch aus Isobutylaldehyd (C_4H_8S) und Kupfer (ELTEKOW, B. 10, 1904). Beim Behandeln von Isobutyläthylensäure $C_4H_7BrO_2$ mit Sodalösung. $C_4H_7BrO_2 = C_4H_8 + HBr + CO_2$ (TECHER, A. 195, 113). Aus Isobutylalkohol und $ZnCl_2$, neben Isobutylen (NEBEL, L. 24, 122). Durch Erhitzen eines Gemenges von Jodmethyl und Jodallyl mit Natrium (WÜRTZ, A. 144, 235), neben wenig α - und γ -Butylen (GROEHENDT, Bl. 29, 12). Bei dieser Reaktion müsste eigentlich Normalbutylen entstehen. Durch eine molekulare Umlagerung geht aber das α - C_4H_8 in β - C_4H_8 über. $CH_3J + CH_3:CH.CH_2J + CH_3:CH:CH.CH_2J = CH_3.CH_2.CH:CH_2 = CH_3.CH:CH.CH_3$. (Das Gleiche findet bei der Einwirkung von PCl_5 auf Isobutylalkohol statt.) — *Darstellung.* Man lässt Isobutylalkohol auf erhitztes Chlorzink tropfen und leitet die Gase durch Schwefelsäure, welche mit $\frac{1}{2}$ Vol. Wasser verdünnt

ist. Hier wird das Isobutylen zurückgehalten. Das unabsorbirte Gas leitet man in Brom, scheidet β -Butylenbromid durch Fraktioniren ab und zerlegt es mit Natrium (LE BEL, GREENE, *Bl.* 29 306). — Siedep.: $+1^\circ$ bei 741,4 mm (LIEBEN). Spec. Gew. (flüssig) = 0,635 bei $-13,5^\circ$ (PUCHOT, *Bl.* 30, 188). Erstarrt im Vacuum in einem Kältegemisch von Aether und fester Kohlensäure (LUYNES, *A.* 133, 198). Verbindet sich leicht mit HJ zu secundärem Butyljodür.

Dichlorbutylen $C_4H_6Cl_2 = CH_3.CH:CH.CHCl_2$. *Bildung.* Aus Crotonaldehyd und PCl_5 (KEKULÉ, *A.* 162, 98). — Siedep.: $125-127^\circ$; spec. Gew. = 1,131 bei 20° . Giebt mit alkoholischem Kali: C_4H_5Cl (Siedep.: $64-65^\circ$) und $C_4H_5Cl.OC_2H_5$ (Siedep. $133-135^\circ$).

Butylenbromid $C_4H_8Br_2 = CH_3.CHBr.CHBr.CH_3$. Siedep.: 158° . Spec. Gew. 1,821 (im Mittel) bei 0° (W.). — Zerfällt beim Erhitzen mit 15–20 Vol. Wasser und Bleioxyd auf $140-150^\circ$ glatt in $PbBr_2$ und Methyläthylketon (ELTEKOW, *Ж.* 10, 219).

Brombutylen C_4H_7Br . *Bildung.* Beim Kochen von Dibrommethyläthylacetal $C_4H_8Br_2O_2$ mit Wasser oder Sodalösung (JAFFÉ, *A.* 135, 300; PAGENSTECHER, *A.* 11 126). — Flüssig. Siedep.: $86-88^\circ$ (i. D.). Färbt sich beim Stehen sehr bald gelb.

3. **γ -Butylen** (Isobutylen, unsymmetrisches Dimethyläthylen) $(CH_3)_2C:CH_2$. *Bildung.* Aus tertiärem Butyljodür oder Isobutyljodür und alkoholischem Kali (BUTLEROW, *A.* 144, 19). Beim Erhitzen von Trimethylcarbinol mit verdünnter Schwefelsäure (1 Vol. H_2SO_4 und 2 Vol. H_2O) (BUTLEROW). Beim Durchleiten der Dämpfe von Fenchon durch eine glühende Röhre (WÜRTZ, *A.* 104, 249; BUTLEROW, *A.* 145, 277), neben C_3H_6 . Ebenso aus Ligroin (Siedep.: $60-90^\circ$), neben C_3H_6 (PRUNIER, *J.* 1873, 34). Wahrscheinlich entsteht hierbei auch zugleich Pseudobutylen (WÜRTZ giebt für das B mit $C_4H_8Br_2$ den Siedep.: 158° , während reines Isobutylenbromid bei 149° siedet). Bei der Elektrolyse von isovaleriansaurem Kalium (KOLBE, *A.* 69, 269). Aus Isobutylalkohol und $ZnCl_2$ entsteht nur wenig Isobutylen und hauptsächlich Pseudobutylen (NEVOLE, *A.* 24, 122). — *Darstellung.* Man erhitzt Isobutylalkohol (5 Thle.) mit Schwefelsäure (5 Thl. H_2SO_4 ; 1 Thl. H_2O) und Sand (LERMONTOW, *A.* 196, 117). — Man läßt in ein Gemenge von 2 Thln. KHO (4 Thle.; SAYTZEW) und 3 Thle. Weingeist (90%) allmählich 2 Thle. Isobutyljodür einfließen und erwärmt (BUTLEROW, *Z.* 1870, 238). — Gas; wird bei $15-18^\circ$ und 2–2½ Atmosphären Druck flüssig. Siedep.: -6° (BUTLEROW, *Z.* 1870, 236). Riecht unangenehm, leuchtgasartig. Verbindet sich leicht mit HJ zu tertiärem C_4H_9J , ebenso mit HCl (LE BEL, *Bl.* 28, 462). Ein Gemenge von 3 Thln. H_2SO_4 und 1 Thl. H_2O absorbirt das Butylen vollständig. Bei der darauf folgenden Destillation mit Wasser geht Trimethylcarbinol über. Verbindet sich mit unterchloriger Säure zu gechlortem Isobutylalkohol $C_4H_9ClO = (CH_3)_2.CCl.CH_2.OH$. Giebt bei der Oxydation mit $KMnO_4$: CO_2 , Ameisensäure, Essigsäure, Oxalsäure und mit CrO_3 daneben noch Aceton (F. und ZEIDLER, *A.* 197, 251).

Chlorid $C_4H_8Cl_2 = (CH_3)_2.CCl.CH_2Cl$. Siedep.: 123° ; spec. Gew. = 1,112 bei 15° (KOLBE, *A.* 69, 274).

Pentachlorbutylen C_4HCl_5 . *Bildung.* Bei der Einwirkung von Chlor auf Isobutylcarbinol (LIEBEN, *B.* 8, 1017). — Oel; Siedep.: $185-188^\circ$ bei 460 mm.

Butylenbromid $C_4H_8Br_2 = (CH_3)_2.CBr.CH_2Br$. Siedep.: $148-149^\circ$ bei 737 mm. spec. Gew. = 1,798 bei 14° (LINNEMANN, *A.* 162, 36). Beim Erhitzen mit 20 Vol. Wasser auf 150° wird Isobutylaldehyd gebildet. Beim Erhitzen mit 15–20 Vol. Wasser und Bleioxyd auf $140-150^\circ$ entstehen Isobutylaldehyd und wenig Isobutylenglykol (ELTEKOW, *Ж.* 10, 214). — Zerfällt mit alkoholischem Kali in HBr und Isobutylalkohol.

α -Bromisobutylen $C_4H_7Br = (CH_3)_2:C:CHBr$ (Isocrotylbromid) (BUTLEROW, *Z.* 1870, 524). Flüssig; Siedep.: 91° . Wird von höchst concentrirtem Kali bei 130° nicht angegriffen. Mit alkoholischem Kali oder Natriumalkoholat auf 170° erhitzt entsteht Aethylisocrotyläther $C_4H_7.O.C_2H_5$. Chromsäurelösung oxydirt zu Aceton; feuchtes Silberoxyd erzeugt bei 100° Isobuttersäure. Ammoniak ist ohne Wirkung.

Nitrobutylen $C_4H_7.NO_2$. *Bildung.* Beim Eintröpfeln von 1 Thl. Salpetersäure in 1 Thl. Trimethylcarbinol (HAITINGER, *A.* 193, 366). — Man schüttelt das Product mit 2–3 Vol. Wasser, hebt die untere, ölige Schicht ab, wäscht sie mit Wasser und destillirt im Wasserdampfstrom oder im Vacuum. — Blassgelbes Oel. Siedet unter schwacher Zersetzung bei $154-158^\circ$, aber unzersetzt im Vacuum. Fast unlöslich im Wasser, leicht löslich in Natronlauge, daraus durch Säuren fällbar. Bei der Reduktion entsteht wenig Ammoniak. — Zerfällt beim Erhitzen mit 20 Thln. Wasser auf 100° in Aceton und Nitromethan. $C_4H_7(NO_2) + H_2O = C_3H_8O + CH_3(NO_2)$. Beim Erhitzen mit Salzsäure auf 100° entstehen NH_3 , $NH_2(OH)$, CO_2 ... — $Na.C_4H_7NO_2$. Entsteht beim Versetzen von Nitrobutylen mit alkoholischer Natronlauge. — Gelblicher, pulveriger Niederschlag, äußerst leicht löslich in Wasser.

lenbromid $C_4H_7NO_2Br_2$. *Bildung.* Direkt aus $C_4H_7NO_2$ und Brom. unter schwacher Zersetzung.

Derivate verschiedener Abstammung.

Chlorid $C_4H_7Cl = CH_2.CCl_2.C_2H_5$. *Bildung.* Aus Methyläthylketon und PCl_5 , *B.* 8, 412). — Flüssig; Siedep.: $95-97^\circ$. Giebt mit alkoholischem Äthylen $C_4H_7Cl = CH_2:CCl.C_2H_5$ (?) und Äthylacetylen $C_4H_6 = CH:C$.

Isobutylen C_4H_8 . *Bildung.* Aus Butyrchloral und PCl_5 (JUDSON, *B.* dep.: 200°).

Butylen C_4H_8 . *Bildung.* Aus Butylenbromid (aus Fuselöl bereitet) und Kali (CAVENTOU, *A.* 127, 93). — Siedep.: $82-92^\circ$. Verbindet sich mit Isobutylenbromid C_4H_7Br , eine bei $208-215^\circ$ unter theilweiser Zersetzung in Isobutylen, welche durch alkoholisches Kali in HBr und Dibrombutylen zerfällt. Dieses Dibrombutylen $C_4H_8Br_2$ siedet bei $140-150^\circ$ und zerfällt mit Brom zu krystallisirtem Dibrombutylenbromid $C_4H_8Br_4$, das sich zerlegt, ohne zu schmelzen.

Butylenbromid (Butintetrabromide) $C_4H_8Br_4$. *Bildung.* Aus dem Dibrombutylen und Brom (s. Butin).

Isobutan C_4H_{10} . *Bildung.* Aus 1 Thl. Isobutylbromür und 18 Thln. Natrium bei $150-170^\circ$ (MERZ, WERTH, *B.* 11, 2245). — Nadeln (aus Alkohol), Tafeln (aus CS_2). Schmelzp.: $108-109^\circ$. Leicht löslich in Äther, CH_2Cl_2 , und dem Alkohol, spärlich in kaltem. Wird von jodhaltigem Brom sehr leicht bei $0-340^\circ$ angegriffen. Dabei entsteht

Isobutylen C_4H_8 . Undeutliche Krystalle. Schmelzp.: $52-53^\circ$. Leicht löslich. Langsam mit Wasserdämpfen flüchtig.

Valerianbromid C_4H_7Br (aus Angelikasäure) (JAFFÉ, *A.* 135, 300). *Bildung.* Beim Bromvaleriansäurem Kalium (aus Angelikasäure und Brom erhalten) mit $Br_2O_3K = C_4H_7Br + CO_2 + KBr$. — Flüssig; siedet bei 97° unter theilweiser Zersetzung.

Valerianbromid $C_4H_8Br_2$. Siedep.: $148-158^\circ$.

H_{10} .

5 isomeren Formen. Am leichtesten zugänglich sind die Amylene aus Isobutylcarbinol $(CH_3)_2CH.CH_2.CH_2.OH$ besteht, erwarten, daß bei der Einwirkung von $ZnCl_2$ auf dasselbe das Amylen C_5H_{10} entsteht. Statt dessen erhält man aber eine Gemenge von Trimethyläthylen $(CH_3)_3C:C(CH_3)H$ und α -Methyläthyläthylen $(CH_3)(C_2H_5)C:CH_2$ (BESKY, *Z.* 9, 192; ELTEKOW, *Z.* 9, 222). Dies rührt vielleicht davon her, daß, neben Isobutylcarbinol, der isomere Alkohol $(CH_3)(C_2H_5)CH.CH_2.OH$ vorhanden ist. Jedenfalls bewirkt aber Chlorzink eine Umlagerung. Aus Isobutylalkohol erhält man auch nur sehr wenig des correspondirenden Isobutylen, sondern wesentlich Äthylen erhalten (NEVOLE). Auch die Einwirkung von alkoholischem Kali auf Isobutyläthylen verläuft nicht ganz normal. Man erhält hierbei, neben dem zu erwartenden Isobutylen $(CH_3)_2CH.CH:CH_2$, auch noch das Amylen $(CH_3)(C_2H_5)C:CH_2$ (BESKY).

Äthyläthylen, wie überhaupt Alkylene mit 4 oder mehr Kohlenstoffatomen, können in isomere Formen übergeführt werden, daß man sie an HJ bindet und die Bindung durch Behandeln mit alkoholischem Kali wieder abscheidet. Bei der Bindung von HJ geht nämlich das Jod an das wasserstoffärmste Kohlenstoffatom über, und bei der Abscheidung wieder HJ entzogen, so wird der Wasserstoff von dem wasserstoffärmeren Kohlenstoffatom entnommen (SAYTZEW, *A.* 179, 296). Isopropyläthylen giebt mit HJ das Methylisopropylcarbinol: $(CH_3)_2CH.CH:CH_2 + HJ = (CH_3)_2CH.CH_2CH_2OH$. Dieses zerfällt mit alkoholischem Kali in HJ und Trimethyläthylen (BESKY) $(CH_3)_3C:CH_2$. $(CH_3)_2CH.CH:CH_2 + HJ = (CH_3)_2CH.CH_2CH_2OH$.

Äthyläthylen (Propyläthylen) $CH_3.CH_2.CH_2.CH:CH_2$. *Bildung.* Aus Äthyläthyläthyl (?) (WÜRTZ, *A.* 123, 302; 127, 55; 148, 131). Die Reaktion ist: $CH_3.CH_2.CH_2.CH:CH_2 + HJ = CH_3.CH_2.CH_2.CH_2CH_2OH$. Das Amylen C_5H_{10} wird abgeschieden werden. Sein Bromid siedete bei 180° . Es ist daher möglich, daß es sehr wahrscheinlich — daß, infolge einer Umlagerung, bei dieser Reaktion nicht Äthyläthylen, sondern symmetrisches Methyläthyläthylen $CH_3.CH:CH.C_2H_5$ entsteht. (Aus Jodmethyl, Jodallyl und Natrium entsteht nicht Methylallyl $CH_2=CHCH_2CH_2CH_3$).

$\text{CH}_2\text{.CH:CH}_2$, sondern Pseudobutylen $\text{CH}_3\text{.CH:CH.CH}_3$ (s. oben.) — Aus normalem Amylchlorid mit Kaliumacetat und Eisessig bei $190\text{--}200^\circ$, neben Amylacetat (SCHORLEMMER, A. 161, 269). Aus Fuselöl und ZnCl_2 , neben Trimethyläthylen und unsymmetrischem Methyläthyläthylen (WYSCHNEGRADSKY, *Ж.* 9, 192). — Flüssig; Siedep.: $39\text{--}40^\circ$. Verbindet sich mit HJ zu Methylpropylcarbinoljodür (Siedep.: 145°). Löst sich nicht in dem Gemenge von 2 Vol. H_2SO_4 und 1 Vol. H_2O (W.). Giebt bei der Oxydation mit altem Kaliumpermanganat: Ameisensäure, Buttersäure, Oxalsäure und Bernsteinsäure (O. und F. ZEIDLER, A. 197, 253).

2. **Isopropyläthylen** $(\text{CH}_3)_2\text{CH.CH:CH}_2$. *Bildung.* Aus Fuselöl und ZnCl_2 (ELTEKOW, B. 10, 1904); aus Isoamyljodür mit alkoholischem Kali, neben unsymmetrischem Methyläthyläthylen (WYSCHNEGRADSKY, *Ж.* 9, 198, A. 190, 358; vergl. FLAWITZKY, A. 179, 340). — Schüttelt man dieses Gemenge bei 0° mit Schwefelsäure (2 Vol. H und 1 Vol. H_2O), so bleibt Isopropyläthylen ungelöst. (Wie es scheint, verbinden sich Alkylene, die ein wasserstoffreies Kohlenstoffatom $\text{—}\overset{\text{C}}{\text{C}}\text{:C}$ enthalten, leicht mit Schwefelsäure). Oder man leitet in das gemengte Amylen bei -20° Jodwasserstoffgas. Nur Methyläthyläthylen verbindet sich hierbei mit HJ. — Siedep.: $21,1^\circ\text{--}21,3^\circ$. Verbindet sich nicht mit HJ bei -20° , wohl aber nach 24stündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur zu Methylisopropylcarbinoljodür.

3. **Symmetrisches Methyläthyläthylen** $\text{CH}_3\text{.CH:CH.CH}_2\text{CH}_3$. *Bildung.* Aus Jodür des Diäthylcarbinols (WAGNER, SAYTZEW, A. 175, 373; 179, 302) oder Methylpropylcarbinols (WÜRTZ) mit alkoholischem Kali. Bromhydroäthylcrotonsäure $\text{C}_6\text{H}_9\text{Br}$ zerfällt durch Soda schon bei 0° in CO_2 , HBr und s-Methyläthyläthylen (FITTIG, A. 200, 117). Das Amylen aus Chloroform und Zinkäthyl (BEILSTEIN, RIETH, A. 124, 245) ist wahrscheinlich Methyläthyläthylen. $3\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 + 2\text{CHCl}_3 = 2\text{C}_6\text{H}_{10} + 2\text{C}_2\text{H}_6 + 3\text{ZnCl}_2$. *Darstellung.* Man erhitzt ein Gemenge von 1 Thl. Diäthylcarbinoljodür, 1 Thl. KHO und $1\frac{1}{2}$ Thl. Alkohol. — Siedep.: 36° bei 740,8 mm. Verbindet sich leicht mit HJ zu Methylpropylcarbinoljodür (Siedep.: 145°).

Bromid $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{Br}_2$. Siedep.: 178° ; spec. Gew. = 1,7087 bei 0° , = 1,6868 bei 20° gegen Wasser von 0° .

Bromäthylen $\text{C}_6\text{H}_9\text{Br}$. *Bildung.* Aus Dibromhydroäthylcrotonsäure $\text{C}_6\text{H}_9\text{Br}_2$ mit Sodalösung, in der Kälte. $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{Br}_2\text{O}_2 = \text{C}_6\text{H}_9\text{Br} + \text{CO}_2 + \text{HBr}$ (FITTIG, A. 200, 117). — Siedep.: $110\text{--}112^\circ$.

4. **Unsymmetrisches Methyläthyläthylen** $\text{CH}_3\text{.CH}_2\text{CH(CH}_3\text{)C:CH}_2$. *Bildung.* Aus Amyljodür und alkoholischem Kali, neben Isopropyläthylen. Aus Fuselöl (Isoamylall) und ZnCl_2 (WYSCHNEGRADSKY). Aus dem Jodür des aktiven Amylalkohols mit alkoholischem Kali (LE BEL, *Bl.* 25, 546). — Siedep.: $31\text{--}32^\circ$; spec. Gew. = 0,6701 bei 20° (LE BEL). Verbindet sich leicht mit HJ, HCl u. s. w. zu Haloäthern des Dimethyläthylcarbinols. Werden Letztere mit alkoholischem Kali zerlegt, so resultirt Trimethyläthylen. Löst sich in Schwefelsäure (2 Vol. H_2SO_4 , 1 Vol. H_2O).

5. **Trimethyläthylen** $(\text{CH}_3)_2\text{C:CH(CH}_3\text{)}$ (Gewöhnliches Fuselölamylen). *Bildung.* Aus Fuselöl und ZnCl_2 , neben unsymmetrischem Methyläthyläthylen. Aus Jodür des Dimethyläthylcarbinols (JERMOLAJEW, Z. 1871. 275) oder des Methylisopropylcarbinols (WYSCHNEGRADSKY, A. 190, 365) mit alkoholischem Kali. Aus Aethylisopropyläther und P_2O_5 (FLAWITZKY, A. 169, 206). — *Darstellung des rohen Fuselölamylen.* $1\frac{1}{2}$ Thl. grob gepulvertes, vorher geschmolzenes ZnCl_2 werden mit 1 Thl. Fuselöl über und unter häufigem Schütteln 24 Stunden lang stehen gelassen. Dann destillirt man am Sandbade (WÜRTZ, *Bl.* [1863] 5, 301). Hierbei entstehen gleichzeitig die Hydrüre C_6H_9 , $\text{C}_{10}\text{H}_{17}$ und die Alkylene C_6H_{10} bis $\text{C}_{10}\text{H}_{20}$. — Siedep.: $36\text{--}38^\circ$; spec. Gew. = 0,6783 bei 20° (LE BEL, *Bl.* 25, 547). Geht durch ZnCl_2 oder concentrirte Schwefelsäure leicht in mehrere Formen über und ebenso durch BFl_3 (LANDOLPH, B. 12, 1584). Verbindet sich mit HJ u. s. w. zu Aethern des Dimethyläthylcarbinols. Ein Gemenge von 2 Vol. H und 1 Vol. H_2O löst das Amylen. Wird die Lösung mit Natron neutralisirt und destillirt, so geht Dimethyläthylcarbinol über (OSSIPOW, B. 8, 1240).

Das **Bromid** $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{Br}_2$ zerfällt beim Erhitzen mit 15–20 Vol. Wasser und Bleisäure auf $140\text{--}150^\circ$ glatt in PbBr_2 und Methylisopropylketon infolge der leichten Zersetzung des zunächst gebildeten Amylenglykols (ELTEKOW, *Ж.* 10, 215).

Amylene verschiedener Abstammung. 1. Aus gechlortem Isoamylchlorid $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{Cl.Cl}$ und Natrium (BUFF, A. 148, 349). — Siedep.: $28\text{--}30^\circ$; spec. Gew. = 0,6783 bei 0° . Ist vielleicht unsymmetrisches Methyläthyläthylen.

2. Durch Destillation der Kalkseife aus Fischthran (WARREN, STORER, Z. 1868, 220). Siedep.: 34,5—35,6°.

3. Aus überhitztem Paraffin (THORPE, YOUNG, A. 165, 7). — Siedep.: 35—37°.

4. Bei der Destillation des Erdpeches von Pechelbronn (Elsass) wird ein Gemenge der Amylene erhalten. Das eine derselben verbindet sich bereits in der Kälte mit H und bildet Dimethyläthylcarbinolchlorid und ist demnach $(CH_3)_2C:CH.CH_3$ oder $CH_3.C:CH_2$. Das andere verbindet sich erst in der Hitze (Salzsäuregas wird durch Amylen und dann durch ein auf 180° erhitztes Schlangenrohr geleitet) mit HCl zu Isopropylcarbinolchlorid und ist also $CH_3.CH_2.CH:CH.CH_3$ oder $CH_3.CH_2.CH_2:CH_2$ (LEBEL, B. 17, 3; 18, 166).

ZNIDLER (A. 186, 245) untersuchte das Verhalten des Amylens gegen Oxydationsmittel. Es wurde Amylen: a) aus Fuselöl und $ZnCl_2$, b) aus Jodamyl und Kali und c) Aethylamyläther und P_2O_5 benutzt. Die Angaben beziehen sich auf das rohe Gemenge von Isomeren, wie es bei den angeführten Reaktionen erhalten wird. Kaliumpermanganat erzeugt in alkalischer Lösung mit a- oder b-Amylen: CO_2 , Ameisen-, Propion- und Bernsteinsäure; mit c-Amylen: CO_2 , Essig- und Oxalsäure. In saurer Lösung wird aus a- C_5H_{10} oder b- C_5H_{10} : Essig-, Propion-, Butter- und Oxalsäure. Chromgemisch oxydirt a oder b-Amylen zu CO , CO_2 , Essig-, Propion- und Butteräure, c-Amylen zu CO_2 , Ameisen- und Propionsäure.

Verbindungen des Amylens. Zu den nachfolgenden Derivaten diente meistens aus Fuselöl und $ZnCl_2$ bereitetes und also gemischtes Amylen. Es ist daher unentschieden von welchem Amylen sie abstammen. In der Mehrzahl der Fälle hat man es mit einem Gemenge isomerer Körper zu thun.

Amylen und Nitrosylchlorid $NOCl$ verbinden sich direkt. Die Verbindung $NOCl$ krystallisiert und geht bei der Reduktion in Amylamin $C_5H_{11}.NH_2$ über (WILKINS, B. 12, 169).

Amylen-Kaliumplatinchlorür $C_5H_{10}.PtCl_2.KCl + H_2O$ (BIRNBAUM, A. 145, 73). *Bildung.* Durch Kochen von Isoamylalkohol (Fuselöl) mit $PtCl_2$ und Fällen mit Chlormagnesium. — Gelbe Blättchen, in Wasser ungemein leicht löslich.

Amylenchlorid $C_5H_{10}.Cl_2$ (BAUER, Z. 1866, 380 und 667). Chlor verbindet sich bei 0° direkt mit Amylen zu $C_5H_{10}.Cl_2$. Bei gewöhnlicher Temperatur tritt aber daneben Substitution ein, und bei Kochhitze werden zugleich C_5H_9Cl , $C_5H_8Cl_2$ und $C_5H_7Cl_3$ gebildet. — Siedep.: 145°; spec. Gew. = 1,2219 bei 0°. Entsteht auch aus Amylen und PCl_5 . Spec. Gew. = 1,058 bei 9° (GUTHRIE, A. 121, 115).

Chloramylen C_5H_9Cl . Siedep.: 90—95°; spec. Gew. = 0,9992 bei 0°.

Trichlorpentan $C_5H_7Cl_3$. Campherähnliche Krystalle.

Tetrachlorpentan $C_5H_6Cl_4$. Flüssig; Siedep.: 230—240°; spec. Gew. = 1,4292 bei 0°.

Isomere Amylenchloride $C_5H_{10}.Cl_2$. 1. Isoamylidenchlorid $(CH_3)_2CH.CH_2Cl$. *Bildung.* Aus Isovaleraldehyd und PCl_5 (EBERSBACH, A. 106, 265). — Siedep.: 45°; spec. Gew. = 1,05 bei 24°. Giebt mit Aetzkali Chloramylen $C_5H_9Cl = (CH_3)_2CH.CH_2Cl$ (Siedep.: 85—87°) und dann Isopropylacetylen C_5H_8 (BRUYLANTS, B. 8, 413). 2. $CH_3.OCl.CH_2.CH_2.CH_3$. Aus Methylpropylketon und PCl_5 (BRUYLANTS, B. 8, 413). — Flüssig. Zersetzt sich beim Sieden. Zerfällt mit alkoholischem Kali in HCl, Chloramylen $C_5H_9Cl = CH_3.CCl.CH_2.CH_2.CH_3$ und Propylacetylen C_5H_8 (Siedep.: 46°). Das Chloramylen siedet bei 95—97°; spec. Gew. = 0,872 bei 5,1°.

3. Gechlortes Isoamylchlorid. *Bildung.* Beim Chloriren von Isoamylchlorid (WILKINS, A. 148, 350). — Siedep.: 155—160°; spec. Gew. = 1,194 bei 0°. Entwickelt mit dem Amylen (Siedep.: 28—30°). — Neben dem gechlorten Amylchlorid bildet sich Trichlorpentan $C_5H_7Cl_3$. Siedep.: 185—190°; spec. Gew. = 1,33 bei 13°.

4. Valerylendihydrochlorid $C_5H_9.2HCl$ (REBOUL, Z. 1867, 173). *Bildung.* Aus Amylen und rauchender Salzsäure bei 100°. — Siedep.: 150—152°. Daneben entsteht Isopropylmonohydrochlorid $C_5H_9Cl = C_3H_7.HCl$. Siedep.: 100°.

Beim Chloriren von Pentan entsteht Tetrachlorpentan $C_5H_6Cl_4$, das bei 240° unter heftiger Zersetzung siedet und mit alkoholischem Kali in HCl und Trichloramylen $C_5H_7Cl_3$ (Siedep.: 200°) zerfällt (BAUER, J. 1860, 405).

Hexylchloral $C_6H_{13}.Cl_2O$ zerfällt durch starke Alkalien in Ameisensäure, HCl und Chloramylen. $C_6H_{13}.Cl_2O + 2NaOH = C_5H_9Cl_2 + CHO_2Na + NaCl + H_2O$ (PINNAR, Z. 1867, 35; B. 10, 1052). — Siedep.: 146°. Verbindet sich mit Brom zu $C_6H_{13}.Cl_2Br$, Siedep.: 230—240°.

Amylenchlorosulfid (GUTHRIE, A. 113, 270) ($C_5H_{10}.Cl_2S$). *Bildung.* Aus Amylen und SO_2 . — Hellgelbe dicke Flüssigkeit; spec. Gew. = 1,149 bei 12°. Löslich in Al-

kohol, unlöslich in Wasser. Nicht flüchtig. Wässrige Alkalien sind ohne Wirkung, aber mit alkoholischem Kali oder Ammoniak entsteht beim Erwärmen unter 100° Disulfamylenoxydhydrat $C_{10}H_{22}S_2O_2$. $C_{10}H_{20}S_2Cl_2 + 2NH_3 + 2H_2O = C_{10}H_{22}S_2O_2 + 2NH_4Cl$. Dies ist eine orangegelbe, nicht flüchtige, in Wasser unlösliche Flüssigkeit; spec. Gew. = 1,049 bei 8° . — Beim Erhitzen einer alkoholischen Lösung des Chlorosulfids mit Natriumalkoholat entsteht Disulfamylenoxyd $C_{10}H_{20}S_2O$, eine farblose, widerlich riechende, flüchtige Flüssigkeit; spec. Gew. = 1,054 bei 13° . Ebenso wirkt Natriumalkoholat. Beim Destilliren über Aetzkali gehen Amylen und Fusyldisulfid $C_{10}H_{18}S_2$ über; bei 112° siedende Flüssigkeit, unlöslich in Wasser; spec. Gew. = 0,880 bei 13° . — Beim Kochen von Amylenchlorosulfid mit Alkohol und Zink bildet sich Amylensulfid $(C_5H_{10}S)_2$. — Durch Digeriren der alkoholischen Lösung des Chlorosulfids mit KCN oder KSCN entstehen Amylendithiocyanid $(C_5H_{10}CyS)_2$ (flüssig; spec. Gew. = 1,07 bei 13°), resp. Amylendithiodithiocyanid $(C_5H_{10}S.CyS)_2$ (flüssig; spec. Gew. = 1,16 bei 13°). — Zinkäthyl wirkt auf die ätherische Lösung des Chlorsulfids ein unter Bildung von $C_{14}H_{30}S_2 = (C_5H_{10}.C_2H_5.S)_2$, eine bei $240\text{--}250^\circ$ siedende Flüssigkeit. — Beim Erwärmen des Chlorosulfids mit concentrirter Salpetersäure destillirt eine schwere, in Wasser unlösliche Flüssigkeit über Nitroxamylen-Nitroxysulfid $C_{10}H_{18}(NO)_2$ (GUTHRIE, A. 121, 112). — Leitet man Chlorgas in Amylensulfochlorid, so entsteht Tetrachloramylenchlorosulfid $C_{10}H_{14}Cl_8S_2 = (C_5H_7Cl_4)_2S_2$, eine hellgelbe, flüchtige Flüssigkeit; spec. Gew. = 1,406 bei 16° (GUTHRIE, A. 116, 244).

Amylendichlorosulfid $C_5H_{10}Cl_2S$. *Bildung.* Aus Amylen mit SCl_2 bei 0° (GUTHRIE, A. 113, 272). — Nicht flüchtiges Oel; spec. Gew. = 1,138 bei 14° .

Amylenbromid $C_5H_{10}Br_2$. Das Bromid des Fuselölamylens siedet bei $170\text{--}180^\circ$ unter geringer Zersetzung. Es zerfällt mit alkoholischem Kali in HBr und Bromamylen C_5H_9Br , das bei $100\text{--}110^\circ$ siedet und sich mit Chlor und Brom zu krystallisirten Körpern $C_5H_9BrCl_2$ und $C_5H_9Br_3$ verbindet (BAUER, A. 120, 167). — Alkoholisches Kali bildet mit C_5H_9Br bei 150° Aethylvaleryläther $C_5H_9OC_2H_5$ (ELTEKOW). Amylenbromid zerfällt bei längerem Kochen mit 30 Thln. Wasser in HBr und Amylenoxyd $C_5H_{10}O$ (NIEDERIST, A. 196, 360). — Silberacetat wirkt auf C_5H_9Br und erzeugt Essigester des Bromamylenglykols $C_5H_9Br(C_2H_5O)_2$ (BAUER, J. 1861, 664). Mit alkoholischem Kali erhält man aus dem Bromid des Bromamylens C_5H_9Br , Dibromamylen $C_5H_8Br_2$ und Aethylbromvaleryläther $C_5H_8BrOC_2H_5$ (REBOUL, A. 133, 372).

Isomere des Amylenbromids. 1. $(CH_3)_2CH.CH_2.CHBr_2$. Aus Isovaleraldehyd und PCl_3Br_2 (BRUYLANTS, B. 8, 406). — Siedep.: $170\text{--}180^\circ$. Liefert beim Kochen mit alkoholischem Kali Bromamylen $(CH_3)_2CH.CH:CHBr$ (Siedep.: $110\text{--}111^\circ$). Letzteres geht beim Erhitzen mit alkoholischem Kali im Rohr in Isopropylacetyläther C_5H_8 über.

2. $CH_3.CBr_2.CH_2.CH_2.CH_3$. Aus Methylpropylketon und PCl_3Br_2 (BRUYLANTS, B. 8, 406). — Zerfällt bei der Destillation vollständig in HBr und das Bromamylen $CH_3.CBr_2.CH_2.CH_2.CH_3$ (Siedep.: $122\text{--}123^\circ$; spec. Gew. = 1,10 bei $5,1^\circ$).

3. **Derivate des Valerylens.** Valerylen C_5H_8 verbindet sich beim Schütteln mit conc. HBr zu Monohydrobromid $C_5H_9Br = C_5H_8.HBr$ und Dihydrobromid $C_5H_{10}Br_2 = C_5H_8.2HBr$. Ersteres siedet bei 115° und bildet mit Brom ein flüssiges Pentabrompentan $C_5H_8Br_5$. — Das Dihydrobromid siedet gegen 180° (REBOUL, Z. 1867, 173). — In einem Kältegemisch verbindet sich Valerylen mit Brom zu Dibromid $C_5H_8Br_2$ (Siedep.: $166\text{--}172^\circ$; $170\text{--}175^\circ$; REBOUL, A. 135, 372) und Tetrabromid $C_5H_8Br_4$ (nicht flüchtig, bleibt bei -10° flüssig). Operirt man mit Brom und Valerylen im Sonnenlichte, so entsteht zugleich eine kleine Menge α -Pentabrompentan $C_5H_8Br_5$, das in rhombischen Blättchen krystallisirt und beim Erhitzen schmilzt. Aus Valerylenbromid und Brom entsteht, im Sonnenlichte, ein isomeres Pentabrompentan $C_5H_8Br_5$, das beim Erhitzen sublimirt ohne zu schmelzen (REBOUL, A. 132, 119). — Valerylendibromid wird durch alkoholisches Kali gespalten in Valylen C_5H_8 , Bromvalerylen C_5H_7Br und $C_5H_7OC_2H_5$ (REBOUL, A. 135, 372).

Hexabrompentan $C_5H_8Br_6$. *Bildung.* Aus Valylen und Brom. — Krystallin.

4. **Derivate des Propylacetyls** (BRUYLANTS, B. 8, 411). Propylacetylen $CH_3.CH_2.C:CH$ verbindet sich mit Brom zu einem Dibromid $C_5H_8Br_2 = CH_3.CH_2.CBr:CHBr$ — Siedep.: 190° , und dann zu Tetrabromid $C_5H_8Br_4 = CH_3.CH_2.CBr_2.CHBr_2$ — Siedep.: 275° . Bleibt bei -15° flüssig.

5. **Derivate des Isopropylacetyls** (BRUYLANTS). Dibromid $C_5H_8Br_2$ $(CH_3)_2CH.CBr:CHBr$. Siedet unter starker Zersetzung bei 175° . — Tetrabromid $C_5H_8Br_4 = (CH_3)_2CH.CBr_2.CHBr_2$. Siedep.: 275° .

Jodamylen C_5H_9J . Jodwasserstoffvalerylen $C_5H_8.HJ$. *Bildung.* Aus Valerylen und rauchender Jodwasserstoffsäure (REBOUL, Z. 1867, 173). — Siedep.: $140\text{--}150^\circ$.

ylennitrit $C_6H_{10}(NO_2)_2$. *Bildung.* Aus Amylen und rauchender Salpetersäure (Z., A. 116, 248) oder Untersalpetersäure (GUTHRIE, A. 119, 84). — Krystallisiert in quadratischen und rektangulären Tafeln. Wenig löslich in kaltem Alkohol, heißem. Löslich in Aether, unlöslich in Wasser. Zersetzt sich bei 95°. Beim mit Wasser auf 100° entstehen salpetrige Säure und salpetersaures Amyl. — Natriumcyankalium bildet KNO_3 und eine Flüssigkeit von der Zusammensetzung $C_6H_{10} + 2H_2O$ (GUTHRIE, A. 119, 116). — Mit Zinn und Salzsäure tritt allmählich Ammoniak aus.

Hexylen C_6H_{12} . 13 isomere Formen möglich.

Normalhexylen (Butyläthylen) $CH_3CH_2CH_2CH_2CH:CH_2$. *Bildung.* Aus normalem Hexylchlorid und alkoholischem Kali (MORGAN, A. 177, 305; SCHORLEMMER, A. 199, 141). — Verbindet sich mit rauchender Salzsäure erst bei 100° zu Hexylchlorid $C_6H_{13}Cl$ (Siedep.: 122—124°).

Es scheint auch das in folgenden Reaktionen gebildete Hexylen Normalhexylen: aus zweifach-jodwasserstoffsäurem Diallyl und Zinnnatrium (WÜRTZ, A. 132, 133); der trocknen Destillation von Bogheadkohle (WILLIAMS, A. 108, 384); aus über-Paraffin (THORPE, YOUNG, A. 165, 8).

α-Hexylen (α-Methylpropyläthylen) $CH_3CH_2CH_2CH:CHCH_3$ (HECHT, STRAUSS, B. 11, 1152). *Bildung.* Aus secundärem Hexyljodür (aus Mannit) (ERLENMEYER, Z. A. 135, 141) oder secundärem Hexylchlorid (aus Petroleum) (MORGAN, A. 177, 305; CAHOUS, PELOUZE, J. 1863, 525) und alkoholischem Kali. — Siedep.: 67° bei 760 mm; spec. Gew. = 0,6997 bei 0° (H., S.). Wird vom Chromsäuregemisch zu CO_2 , Essigsäure und Normalbuttersäure oxydiert (HECHT, B. 11, 1152). Verbindet sich mit rauchender Salzsäure schon bei gewöhnlicher Temperatur zu Hexylchlorid $C_6H_{13}Cl$ (Siedep.: 116—118°; MORGAN. — SCHORLEMMER (A. 199, 141) erhielt auf diese Weise Hexylchlorid vom Siedep.: 124—125°). Verbindet sich mit HJ zu sekundärem Hexyljodid (Siedep.: 167—168°). Löst sich in einem kalten Gemisch von 3 Vol. Vitriolöl und H_2O ; aus dieser Lösung wird durch Wasser sekundärer Hexylalkohol gefällt.

Hexylbromid $C_6H_{13}Br$. Siedep.: 195—197° bei 739,5 mm; spec. Gew. = 1,6058 bei 0°, = 1,6058 bei 19° gegen Wasser von 0° (HECHT, STRAUSS). Zerfällt mit alkoholischem HBr und Bromhexylen $C_6H_{11}Br$. — Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure (5 g H_2SO_4 und Wasser bis zu 200 ccm) entsteht Hexylenglykol (HECHT, B. 11, 1152); beim Kochen mit dem Chromsäuregemisch: CO_2 , Essigsäure, Buttersäure und

α-Hexylenbromid $C_6H_{11}Br = CH_3(CH_2)_3CBr:CH_2$ (?). Siedep.: 138—141° bei 738,5 mm; spec. Gew. = 1,2205 bei 0°, = 1,2025 bei 15° (H_2O von 0° = 1). Geht beim Erhitzen mit alkoholischem Kali auf 150° in Hexoylen C_6H_{10} über. Wird vom Chromsäuregemisch zu Essigsäure, CO_2 und Buttersäure oxydiert (HECHT). Verbindet sich mit Bromhexylenbromid $C_6H_{11}Br_2$, das im Vacuum bei 125—135° siedet (CAVENTON, Z. A. 125; REBOUL, TRUCHOT, 144, 246).

Isomere des secundären Hexyljodürs. 1. Hexabromhexan $C_6H_8Br_6$. *Bildung.* Entsteht, neben $C_6H_8Br_6$ und $C_6H_8Br_6$, beim Erhitzen von secundärem Hexyljodür (aus Mannit) mit überschüssigem Brom auf 120—130° (MERZ, WEITH, B. 11, 2250). — Schmelzp.: 152°. Löst sich reichlich in Aether und Benzol.

2. Octobromhexan $C_6H_8Br_8$. *Bildung.* Siehe Hexabromhexan. — Säulen, zu Nadeln vereinigt. Schmelzp.: 135°. Löst sich reichlich in Aether und Benzol. (Vergl. 1. Isomere).

3. Octobromhexylen $C_6H_8Br_8$. *Bildung.* Siehe Hexabromhexan. — Rhomboeder. Schmelzp.: 184°. Leicht löslich in heißem Benzol.

Hexylene aus Erdpech. Behandelt man rohes gechlortes Hexan mit alkoholischer Kalilauge, so entstehen die beiden oben beschriebenen (α- und β-)Hexylene, die sich durch ihr verschiedenes Verhalten gegen Salzsäure trennen lassen. Genau ebenso verhält sich das Gemenge von Hexylenen, welches bei der Destillation des Erdpeches gewonnen wird (LE BEL, Bl. 18, 167). Das in der Kälte mit HCl verbindliche Hexylen liefert ein Chlorid vom Siedep.: 115—117°, das andere ein Chlorid vom Siedep.: 122—124°.

α-Methyldiäthylcarbinoljodür mit alkoholischem Kali (TSCHAIKOWSKY, J. 1895, 259). $CH_3CH_2CH_2CH_2CH:CH_2$. Siedep.: 69,5—71° bei 760 mm (von 0°); spec. Gew. = 0,698 bei 0°, = 0,698 bei 19° (JAWELN, A. 195, 259). Verbindet sich mit HJ zu

dem ursprünglichen Jodür. Giebt bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch Essig und Ketone ($\text{CH}_3\text{CO.C}_2\text{H}_5$?).

5. **Aus Pinakolinalkohol** (Pseudobutyläthylen) $(\text{CH}_3)_2\text{C.CH:CH}_2$ (FR SILVA, J. 1873, 339). *Bildung.* Aus Pinakolinjodür und Silberacetat oder bei Destillation des Jodürs mit Wasser. — Siedep.: 70° . Bildet mit Brom ein krystallisiertes Bromid $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{Br}_2$. Verbindet sich in der Kälte mit HJ (zu Pinakolinjodhexylen $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{J}$) entsteht beim Erhitzen von Pinakonhydrat mit HJ an neben Pinakolin. — Siedep.: $142\text{--}145^\circ$. Geht mit Zn und HCl in Hexylen über. Brom giebt einen krystallisirten Körper $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{Br}_4$ (BOUCHARDAT, Z. 1871, 699).

6. **Tetramethyläthylen** $(\text{CH}_3)_2\text{C:C(CH}_3)_2$. *Bildung.* Aus Trimethyläthylen Jodmethyl und Bleioxyd bei $210\text{--}215^\circ$, neben etwas C_7H_{14} (ELTEKOW, Z. 10, 8). Dimethylisopropylcarbinoljodür und alkoholischem Kali (PAWLOW, Z. 10, 287; 124). — Siedep.: 73° ; spec. Gew. = 0,712 bei 0° (P.). Giebt bei der Oxydation in dünnter Chromsäurelösung in der Kälte nur Aceton (P.) und daneben Essigsäure etwas Trimethylelessigsäure $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$ (BUTLEROW, Z. 11, 219). Beim Auflösen in Schwefelsäure (2 Vol. H_2SO_4 und 1 Vol. H_2O) bei 0° und darauf folgendem Erhitzen auf 100° steht Dihexylen.

Bromid $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{Br}_2$. Lange Nadeln (aus Aether). Sehr leicht löslich in etwas schwerer in Alkohol und Benzol. Schmilzt unter theilweiser Zersetzung bei 140° (P.). Zerfällt beim Erhitzen mit 15—20 Vol. Wasser und Bleioxyd auf $140\text{--}150^\circ$ in PbBr_2 und Pinakolin $\text{CH}_3\text{CO.C(CH}_3)_2$ (ELTEKOW, Z. 10, 220).

7. **Dimethyläthyläthylen** $(\text{CH}_3)_2\text{C:CH.C}_2\text{H}_5$. *Bildung.* Aus dem Jodür Dimethylpropylcarbinols und alkoholischem Kali (JAWIN, A. 195, 255). — Siedep.: 67° bei 757 mm; spec. Gew. = 0,702 bei 0° , = 0,687 bei 19° . Wird vom Chromsäuregemisch zu Aceton, Essigsäure und Propionsäure oxydirt. Giebt mit HJ ein krystallisiertes Jodür, welches mit Ag_2O wieder Dimethylpropylcarbinol liefert.

8. **Hexylen aus Fuselöl und ZnCl_2** (WÜRTZ, A. 128, 228). — Siedep.: $60\text{--}62^\circ$. Derivate: $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{HJ}$ (Siedep.: $130\text{--}150^\circ$); $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{H}_2\text{O}$ (Siedep.: 130°); $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{Br}$ (Siedep.: $190\text{--}200^\circ$).

9. **Aus Propylen (Dipropylen).** *Bildung.* Aus Propylenbromid mit Zink Essigsäure (PRUNIER, J. 1873, 320). — Siedep.: $70\text{--}80^\circ$.

10. Durch Destillation der Kalkseife aus **Fischthran**. — Siedep.: $64\text{--}66^\circ$; spec. Gew. = 0,6938 bei 0° (WARREN, STORER, Z. 1868, 228).

11. **Hexahydrobenzol.** Siehe Benzol C_6H_6 .

Isomere Hexylenderivate. Hexylenchlorid $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{Cl}_2$. 1. $(\text{CH}_3)_2\text{CCl.CC(CH}_3)_2$. Aus Pinakon und POCl_3 . — Krystalle; Schmelzp.: 160° (FRIEDEL, SILVA, B. 6, 589).

2. Zweifach gechlortes Diisopropyl $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{Cl}_2$. Krystalle, Schmelzp.: 160° (SCHORLEMMER, A. 144, 187).

3. Diallyldihydrochlorid $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{Cl}_2 = \text{CH}_3\text{CHCl.CH}_2\text{CH}_2\text{CHClCH}_3$. 1. Neben Diallylmonohydrochlorid $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{HCl}$ (Siedep.: $130\text{--}140^\circ$) aus Diallyl conc. HCl. — Siedep.: $170\text{--}180^\circ$ (WÜRTZ, J. 1864, 512).

4. Zweifach gechlortes (Petroleum-)Hexan $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{Cl}_2$. Siedep.: $180\text{--}185^\circ$. Durch weiteres Chloriren entstehen $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{Cl}_3$ (Siedep.: $215\text{--}218^\circ$) und $\text{C}_6\text{H}_9\text{Cl}_4$ (Siedep.: $285\text{--}290^\circ$) (siehe S. 108).

Chlorhexylen $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{Cl}$. 1. Chlorid des Dimethylallylcarbinols $(\text{CH}_3)_2\text{CH.CH:CH}_2$. — Siedep.: $109\text{--}114^\circ$.

2. Diallylhydrochlorid $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{Cl} = \text{CH}_2\text{:CH.CH}_2\text{CH}_2\text{CHClCH}_3$. Siedep.: 140° (s. Diallyldihydrochlorid).

Dichlorhexylen $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{Cl}_2$. 1. $\text{CH}_3\text{CCl}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH:CH}_2$. Aus Allylcarbinol $\text{CH}_3\text{CO.CH}_2\text{(C}_2\text{H}_5)$ und PCl_5 (HENRY, J. 1878, 381). — Siedet bei 150° unter theilweiser Zersetzung.

2. Chlorid aus Mesityloxyd $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$ und PCl_5 .

Hexylidenbromid (?) $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{Br}_2 = \text{C}_6\text{H}_{11}\text{Br.Br}$ (?). *Bildung.* Durch Reagen mit (rohem) Petroleumhexan mit Brom (PELOUZE, CAHOURS, A. 124, 293). — Siedep.: $210\text{--}212^\circ$.

Tetrabromhexan $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{Br}_4$. 1. Diallyltetrabromid $\text{CH}_2\text{Br.CHBr.C(CH}_3)_2\text{CHBr.CH}_2\text{Br}$. *Bildung.* Aus Diallyl und Brom. — Campherartig riechend, krystallisiert in Säulen. Schmelzp.: 63° (TOLLENS, WAGNER, B. 6, 589). Giebt bei der Oxydation mit überschüssigem, festen Kali Dibromdiallyl $\text{C}_6\text{H}_8\text{Br}_2$ und dann Dipropylen C_6H_{10} .

odhexylen $C_6H_{11}J$ und Brom (S. 330). — Krystalle; Schmelzp.: 142° .

ylentetrabromid $C_6H_8Br_4$. *Bildung.* Aus Mannithexoylen C_6H_{10} und Brom (S. 11, 1054).

ylentetrabromid. *Bildung.* Aus Hexoylen C_6H_{10} (aus Bogheadkohle) (SCHORLEMMER, A. 139, 250). — Nadeln; Schmelzp.: 112° ; Siedep.: 318° (cor.). in kaltem Alkohol.

mbhexan $C_6H_8Br_2$. 1. (Dibromdiallylbromid) $(C_3H_5Br)_2Br_2$. *Bildung.* Diallylbromid C_3H_5Br (Siedep.: 210°) und Brom. — Blättchen; Schmelzp.: 76 bis 77 (S. 7, 23).

2. *Bildung.* Aus Diallylen C_6H_8 und Brom (HENRY, J. 1878, 380). aus sekundärem Hexyljodür (S. 329).

mbhexan $C_6H_8Br_2$. 1. Dipropargyloctobromid.

aus sekundärem Hexyljodür (S. 329).

Während Bromiren von Hexan entstehen: $C_6H_8Br_2$ und $C_6H_8Br_4$ (WAHL,

tribromhexan $C_6H_8ClBr_4$. *Bildung.* Aus Chlordiallylen und Brom (HENRY,

Substitutionsprodukte der Hexylene. Hexoylenbromid $C_6H_{10}Br_2$. *Bildung.* Aus Hexoylen C_6H_{10} (aus Mannithexylen) und Brom (HECHT, B. 11, 1054). — Siedep. = $1,6977$ bei 0° ; = $1,5543$ bei 100° (gegen Wasser von 100°). Fängt sich zu zersetzen.

entetetrabromid $C_6H_8Br_4$. *Bildung.* Aus Diallylen C_6H_8 und Brom (HENRY, J. 1878, 380).

mbhexylen $C_6H_8Br_2$ (siehe S. 329).

jodid $C_6H_{11}J$. Diallyldihydrojodid $CH_2CHJCH_2CH_2CHJCH_3$. *Bildung.* Durch Erhitzen von Diallyl mit conc. HJ auf 100° (WÜRTZ, A. ch. [4] 3, 129). spec. Gew. = $2,024$ bei 0° ; nicht unzersetzt flüchtig. Bildet beim Erhitzen um Einfachjodwasserstoffdiallyl, Hexylen und $C_{11}H_{22}$ (Siedep.: $190-200^\circ$). Dabei entstehen Diallylacetat, Diallylacetohydrat und Diallyldiacetat. Mit Peroxyd erhält man Diallyl, Diallylhydrat, Diallyläther und Hexylenoxyd.

hexan $C_6H_{10}J_4$. Diallyltetrajodür $CH_2JCHJCH_2CH_2CHJCH_2J$. *Bildung.* Aus Diallyl und Jod (BERTHELOT, LUCA, A. 100, 363). — Krystalle; Schmelzp.:

len $C_6H_{11}J$. 1. Aus Pinakon und HJ (S. 330). — Siedep.: $142-145^\circ$.

ylhydrojodid $CH_2CHJCH_2CH_2CHJCH_3$. *Bildung.* Aus Diallyl und Jod oder aus dem Dihydrojodid; aus dem Dihydrojodid und Zinnnatrium (WÜRTZ). — Siedep.: 165° ; spec. Gew. = $1,497$ bei 0° . Zerfällt mit feuchtem Silberoxyd in Hexylen, Diallylhydrat $C_6H_{11}O$ (Siedep.: $130-140^\circ$) und Diallyläther $C_6H_{11}O$ (Siedep.: 180°).

rohexan $C_6H_{10}(NO_2)_4$. Diallyltetranitrit. *Bildung.* Aus Diallyl und Jod (S. 2, 279). — Krystalle.

C_7H_{14} .

es $CH_3(CH_2)_4CH:CH_2$. *Bildung.* Aus gechlortem Normalheptan durch Kaliumacetat und Eisessig auf 160° (SCHORLEMMER, A. 136, 267; 166, 176). Überleiten über erhitzten Aetzkalk (MORGAN, A. 177, 307). Aus rohem Heptan so zwei Heptylene, von denen sich eins schon, in der Kälte, mit Salzsäure verbindet. Unverbunden bleibt Normalheptylen. Aus Oenanthylen und Natrium (LIMPRICHT, A. 103, 86) entsteht wahrscheinlich Normalheptylen. Siedep.: $98-99^\circ$; spec. Gew. = $0,7026$ bei $19,5^\circ$ (SCH.). Verbindet sich bei 120° , in der Kälte, mit rauchender Salzsäure. Bildet mit HJ bei 120° das Jodür des Heptyls (M.). Verbindet sich mit Wasser (LE BEL, J. 1875, 261).

len $CH_3(CH_2)_4CH:CHCH_3$ (?). *Bildung.* Aus sekundärem Heptylchlorid (aus Normalheptan, neben dem normalen Chlorid entstanden) und Kaliumacetat (SCHORLEMMER), oder glühenden Aetzkalk (MORGAN). — Siedep.: 98° . Verbindet sich in der Kälte, mit rauchender Salzsäure zu Aethylbutylcarbinolchlorid.

thylisoamyl und Petroleumheptan. (Siedep.: 90°). $(CH_3)_2CHCH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$. (S. 166, 167; SCHORLEMMER, A. 166, 177). Beim Zerlegen von Isoamyl oder Heptan (Siedep.: 90°) mit Kaliumacetat und Eisessig bei

160° entstehen zwei Heptylene, von denen die Hauptmenge sich mit Salzsäure, schon der Kälte, zu einem Chloride $(\text{CH}_3)_2\text{CH}.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{CHCl}.\text{CH}_2$ (?) (Siedep.: 140–142°) verbindet. Siedep. des Gemenges beider Heptylene: 91°; spec. Gew. = 0,7060 bei 16°.

Aus Methylisoamylcarbinjodür entsteht beim Behandeln mit alkoholischem Kali (dasselbe?) Heptylen vom Siedep.: 75–80°. Es ist vielleicht $(\text{CH}_3)_2\text{CH}.\text{CH}_2.\text{CH}:\text{CH}_2$ (ROHN, A. 190, 314).

4. **Pseudoheptylen** $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{CH}.\text{CH}(\text{CH}_3)_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Oxycaprylsäure $(\text{C}_8\text{H}_7)_2\text{C}(\text{OH}).\text{CO}_2\text{H}$ mit Wasser und einigen Tropfen Schwefelsäure auf 150° (MARKOWNIKOW, Z. 1870, 518; 1871, 268). Aus dem Jodür des Dimethylisobutylcarbinols mit alkoholischem Kali (PAWLOW, A. 171, 194). — Siedep.: 83–84°; spec. Gew. = 0,6985 bei 0° (P.); = 0,6985 bei 14° (M.). Verbindet sich, schon in der Kälte, leicht mit Jod zu dem Jodür des Dimethylisobutylcarbinols.

5. **Aus Methyläthylpropylcarbinol** (PAWLOW, B. 9, 1311). — Siedep.: 90–95°.

6. **Heptylen aus Methyläthylisopropylcarbinol** $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{C}\begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2.\text{CH}_2 \end{smallmatrix}$ (PAWLOW, B. 9, 1311). — Siedep.: 75–80°.

7. **$\text{C}(\text{CH}_3)_3\text{C}(\text{CH}_3):\text{CH}_2$** . Aus Pentamethyläthyljodür und alkoholischem Kali (BUTLEROW, Z. 7, 44.) — Riecht nach Campher und Terpentinöl. Siedep.: 78–80°. Bindet sich begierig mit HJ zu Pentamethyläthyljodür. Geht mit Wasser, etwas Salpetersäure und Weingeist in Berührung, in Pentamethyläthyl über (BUTLEROW, A. 180, 181).

8. **Aus Fuselöl und ZnCl_2** (WÜRTZ, Bl. 5, 307 (1863). — Siedep.: 80–85°. Bromid $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{Br}_2$ siedet bei 110° bei 20 mm.

9. **Durch Destillation der Kalkseife aus Fischthran** (WARREN, STORRE, A. 1868, 229). — Siedep.: 94,1° (cor.).

10. **Bei der trocknen Destillation bituminöser Schiefer** (LAURENT, A. 25, 184). — Siedep.: 80–85°.

11. **Im Steinöl von Amiano** (PELLETIER, WALTER, Berz. Jahresber. 21, 47). — Siedep.: 80–88°.

12. **Aus Oenanthol und Kalk** (FITTIG, A. 117, 77). — Siedep.: 95–100°.

13. **Aus überhitztem Paraffin** (THORPE, YOUNG, A. 165, 11). — Siedep.: 94–95°.

14. **Hexahydrotoluol** (siehe Toluol C_7H_8).

Isomere Heptylenchloride $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{Cl}_2$. 1. $(\text{CH}_3.\text{CH}_2.\text{CH}_2)_2.\text{CCl}_2$. Aus Butyrylchlorid $(\text{CH}_3.\text{CH}_2.\text{CH}_2)_2.\text{CO}$ und PCl_5 (S. 255) (TAWILDAROW, B. 9, 1442). — Siedep.: 181°.

2. $[(\text{CH}_3)_2\text{CH}]_2.\text{CCl}_2$. Aus Isobutyron (S. 255) und PCl_5 (HENRY, B. 8, 400). — Zerfällt bei der Destillation in HCl und $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{Cl}$. Giebt mit alkoholischem Kali C_7H_{12} (Siedep.: 78°).

3. **Oenanthylidenchlorid $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CHCl}_2$** . *Bildung.* Aus Oenanthol und PCl_5 (LIMPRICHT, A. 103, 81). — Siedep.: 191° (cor.). Natrium wirkt heftig ein unter Bildung von Heptylen. Alkoholisches Kali bildet Chlorheptylen $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{Cl}$ und bei anhaltendem Kochen C_7H_{12} (Siedep.: 100°).

Chlorheptylen $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{Cl}$. 1. Aus Butyron und PCl_5 , neben $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{Cl}_2$ (TAWILDAROW, B. 9, 1442). — Siedep.: 141°.

2. **Durch Destillation von Isobutyron mit PCl_5** (HENRY). — Siedep.: 118–119°; spec. Gew. = 0,9513 bei 9°. Geht durch alkoholisches Kali in Tetramethyläthylchlorid $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{Cl}_2$ über (Siedep.: 70°).

3. **Aus Oenanthylidenchlorid und alkoholischem Kali** (LIMPRICHT). — Siedep.: 155° (cor.). Geht durch Natriumalkoholat bei höherer Temperatur in C_7H_{12} über.

Heptylenbromid $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{Br}_2$. 1. Aus Heptylen (aus Paraffin) und Brom (THORPE, YOUNG, A. 165, 12). — Spec. Gew. = 1,5146 bei 18,5°. Zersetzt sich bei 150°.

2. **Oenanthylidenbromid $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{Br}_2 = \text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CHBr}_2$** . *Bildung.* Aus Oenanthol und PCl_3Br_2 (BRUYLANTS, B. 8, 409). — Geht beim Erhitzen mit alkoholischem Kali, im Rohr, in Bromheptylen $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{Br}$ (Siedep.: 165°) und C_7H_{12} (Siedep.: 100°) über (ammoniakalische Silberlösung) über.

Hexabromheptan $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{Br}_8$ (Heptonbromid). *Bildung.* Aus Hepton C_7H_{14} und Brom. — Oelig.

7. Octylen (Caprylen) C_8H_{16} .

1. **Normales (?) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}:\text{CH}_2$** . *Bildung.* Aus normalem Octylalkohol mit rothem Phosphor (MÖSLINGER, A. 185, 52). — Siedep.: 122–123°; spec. Gew. = 0,7217 bei 17°.

Methylhexylcarbinol (aus Ricinusöl) und $ZnCl_2$ (BOUIS, A. 92, 396). — Siedep.: 125° ; spec. Gew. = 0,723 bei 17° . Ist vielleicht identisch mit normalem. Beim Behandeln von Methylhexylcarbinol mit Vitriolöl entsteht über 250° siebstaoktylen $(C_8H_{16})_x$; spec. Gew. = 0,814 bei 15° (BOUIS).

Pelargonsäure durch Destillation mit Natronkalk (CAHOUS, J. 1850, 402). — Siedep.: $105-110^\circ$; spec. Gew. = 0,708 bei 16° .

gechlortem Petroleumoctan (Siedep.: 119°) mit Natrium (SCHORLEMMER, 3) oder Kaliumacetat und Alkohol (PELOUZE, CAHOUS, J. 1863, 529). — Siedep.: $115-117^\circ$ (SCHL.), $118-120^\circ$ (P., C.).

Fuselöl und $ZnCl_2$ (WÜRTZ). — Siedep.: 120° .

h Destillation der Kalkseife aus Fischthran (WARREN, STORER). — Siedep.: $125,2^\circ$ (cor.); spec. Gew. = 0,7396 bei 0° .

h Lösen von Gusseisen in HCl (CLOËZ, B. 7, 823). — Siedep.: $118-124^\circ$.

gechlortem Diisobutyl mit Kaliumacetat und Essigsäure bei 200° , neben $(C_8H_{16})_x$ (CARLETON, B. 10, 908). — Siedep.: 122° ; spec. Gew. = 0,7526 bei 16° .

überhitstem Paraffin (THORPE, YOUNG, A. 165, 14). Siedep.: $122-125^\circ$.

Oenanthol und Kalk (FITTIG). Siedep.: $122-125^\circ$; spec. Gew. = 0,737

obutylen $(CH_3)_2C:CH.C(CH_3)_2$ (BUTLEROW, A. 189, 44; Ж. 9, 38). *Bildung.* Umwandeln von Isobutylen oder von Trimethylcarbinol mit Schwefelsäure. Aus Trimethylcarbinoljodür und CaO bei 100° (LERMONTOW, A. 193, 118). — 1. 2 Vol. Schwefelsäure (gleiche Gewichtstheile H_2SO_4 und H_2O) und 1 Vol. flüssiges werden in ein Rohr eingeschmolzen, und sobald (nach 1 bis 2 Tagen) Lösung eingegebenen Tag lang auf 100° erhitzt. — 2. 1 Vol. Trimethylcarbinol und 2 Vol. Schwefelsäure (Verdünnung) werden 24 Stunden lang auf 100° erwärmt. I. $(CH_3)_2COH = (CH_3)_2C:O$ und II. $(CH_3)_2C:CH_2 + (OH).C(CH_3)_2 = H_2O + (CH_3)_2C:CH.C(CH_3)_2$. — Sdp.: 100° bei 756 mm; spec. Gew. = 0,734 bei 0° , = 0,715 bei 25° . In Wasser fast unlöslich. Verbindet sich leicht mit HJ und mit HCl bei 100° zu Aethern des Isodibutylens $.C(CH_3)_2C(OH)(CH_3)_2$. Chromsäuregemisch oxydirt in der Kälte wesentlich zu Isodibutylendioxid und zu Trimethylessigsäure. Daneben werden Essigsäure, Octylsäure und ein $C_8H_{16}.C.CH_2.CO.CH_2$ gebildet. Mit Kaliumpermanganat entsteht, neben etwas Essigsäure, eine nicht flüchtige, krystallisirte Säure (BUTLEROW, Ж. 11, 218).

anhydroxylol. Siehe Xylol C_8H_{10} .

Anethol $CH_3O.C_6H_4.C_2H_5$ und Jodwasserstoffsäure entsteht bei 260° ein bei 100° siedender Kohlenwasserstoff C_8H_{16} (LANDOLPH, B. 9, 725).

anetholchloride $C_8H_{16}Cl_2$. 1. Aus Caprylen (aus Ricinusöl) und Chlor (DACHAUER, 11). — Siedep.: $197-200^\circ$.

2. $C_8H_{16}.OCl.CH_2$. Aus Methylhexylketon und PCl_5 (DACHAUER, A. 106, 271). — Siedep.: $190-200^\circ$.

3. Bei der Einwirkung von Chlor auf ein Gemenge von Octylen und Octan (aus Ricinusöl) wurde eine Chlorid $C_8H_{16}Cl_2$ erhalten, das bei $230-240^\circ$ siedete (THORPE, A. 165, 16).

anetholbromid $C_8H_{16}Br_2$, dargestellt aus dem Octylen aus Ricinusöl (RUBIEN, A. 165, 16). Der Paraffin (THORPE, YOUNG), ist nicht unzersetzt flüchtig. Beim Behandeln mit kaltem Kalium liefert es Bromoctylen $C_8H_{16}Br$ (Siedep.: 185°) und C_8H_{16} (Siedep.: $133-134^\circ$). — Bromoctylen $C_8H_{16}Br$ verbindet sich mit Brom zu öligem Dibromoctan $C_8H_{16}Br_2$, und im Sonnenlichte zu Tetrabromoctan $C_8H_{16}Br_4$. — Der Kohlenwasserstoff C_8H_{16} (Capryliden) aus gebromtem Octylen verbindet sich Brom zu perylidentetrabromid $C_8H_{16}Br_4$ (RUBIEN).

anetholbromid $C_8H_{16}Br_2$. *Bildung.* Aus Conylen und Brom (WERTHEIM, A. 165, 16). — Spec. Gew. = 1,5679 bei $16,25^\circ$.

anethol $C_8H_{16}(NO_2)_2$ bildet sich bei der Einwirkung mäßig starker Salpetersäure auf Caprylen (aus Ricinusöl) neben Dinitrooctylen. Reiner erhält man es durch Destillation von Dinitrooctylen (BOUIS). — Nicht unzersetzt siedende Flüssigkeit.

anethol. *Bildung.* Man behandelt Octylen erst mit verdünnter Salpetersäure, dann mit Salpeterschwefelsäure (BOUIS, A. ch. ph. [3] 44, 77). — Flüssig, zerfällt bei Destilliren unter Bildung von Nitrooctylen. — HJ (spec. Gew. = 1,5) bildet ein Salz NH_4 (MILLS, J. 1864, 517).

8. Nonylen C_9H_{18} .

1. Aus Fuselöl und $ZnCl_2$ (WÜRTZ). — Siedep.: 140° .
2. Aus Oenanthol und Kalk (FITTIG). — Siedep.: $144-146^\circ$; spec. Gew. = bei $20,5^\circ$.
3. Aus überhitztem Paraffin (THORPE, YOUNG). — Siedep.: $145-148^\circ$.
4. Durch Destillation der Kalkseife aus Fischthran (WARREN, STORER). — Siedep.: 153° (cor.); spec. Gew. = 0,7618 bei 0° .
5. Aus Oelsäure. Bei der Destillation von vorher mit Schwefelsäure behandelte Oelsäure (Olivenöl) erhielt FRÉMY (A. 20, 63) Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} im gasförmigen Zustande: C_8H_{16} (Siedep.: 55°), C_9H_{18} (Siedep.: 110°).
6. Aus bituminösen Schiefern, durch trockne Destillation (LAURENT, A. 85, 2). — Siedep.: $120-121^\circ$; spec. Gew. = 0,753 bei 12° .
7. Hexahydromesitylen. Siehe Mesitylen C_9H_{12} .

Nonylenchlorid $C_9H_{17}Cl$. *Bildung.* Aus Nonan (Siedep.: $147-148^\circ$) und PCl_5 (THORPE, YOUNG, A. 165, 21). — Siedep.: $240-245^\circ$.

Nonylenbromid $C_9H_{17}Br$, aus Nonylen (aus Paraffin) und Brom ist nicht umsetzbar. Mit alkoholischem Kali liefert es Bromnonylen $C_9H_{17}Br$ (Siedep.: 208°) (THORPE, YOUNG, A. 165, 18).

9. Decylen $C_{10}H_{20}$.

1. **Diamylen $(CH_3)_2C:C(CH_3).C(CH_3)_2CH_2CH_3$ (?)** (BUTLEROW, Z. 9, 76). *Bildung.* Aus Isoamylalkohol (Fuselöl) und $ZnCl_2$ oder H_2SO_4 ; aus Fuselöldiamylen (Trimethyläthyläthylen) WYSCHNEGRADSKY, Z. 7, 165) und $ZnCl_2$ bei 100° (BAUER, J. 1861, 660) oder Schütteln mit concentrirter Schwefelsäure (BERTHELOT, A. 128, 311). Kann aus einem Gemisch der Amylene, welche aus Isoamyljodid und Kali gewonnen werden, durch Destilliren mit Schwefelsäure abgeschieden werden (LEBEDEW, Z. 7, 246). — *Darstellung.* 1 Vol. Amylen wird mit 2 Vol. Schwefelsäure vom spec. Gew. = 1,64 (2 Vol. H_2O) bei 0° geschüttelt (ERLENMEYER, Z. 1865, 362; SCHNEIDER, A. 157, 2). Das Diamylen aus Trimethyläthyläthylen siedet bei $154-156^\circ$; spec. Gew. = 0,7845 bei 20° (WYSCHNEGRADSKY). Die Siedepunkte: 160° (BALARD), 165° (BERTHELOT) beziehen sich auf Diamylen, das aus rohem Fuselöldiamylen erhalten und also unrein war. Chromsäuregemisch bildet mit Diamylen: Aceton, Essigsäure, Ameisensäure $C_7H_{14}O_2$ und ein indifferentes Oel (Keton?) $C_{10}H_{20}O$ (PAWLOW, Z. 9, 75), das bei $190-195^\circ$ siedet, spec. Gew. = 0,9402 bei 0° , und durch weitere Oxydation in CO_2 , Ameisensäure und Amethensäure übergeht (SCHNEIDER). Dasselbe Oel entsteht aus Diamylenbromid, Wasser und Bleioxyd bei 150° (ELTEKOW, Z. 10, 229).

2. Aus überhitztem Paraffin (THORPE, YOUNG). — Siedep.: $170-172^\circ$.

3. Aus dem Erdöl von Burmah (WARREN, STORER, Z. 1868, 231). — Siedep.: $174,6^\circ$ (cor.); spec. Gew. = 0,823 bei 0° .

4. Durch Destillation der Kalkseife aus Fischthran (WARREN, STORER.) — Siedep.: $174,6^\circ$ (cor.); spec. Gew. = 0,7912 bei 0° .

5. Aus gechlortem (Petroleum-)Decan (PELOUZE, CAHOUS, J. 1863, 530). — Siedep.: $158-160^\circ$.

6. **Hexahydrocymol.** *Bildung.* Aus Naphtalin $C_{10}H_8$ und überschüssiger Jodwasserstoffsäure. Siehe Naphtalin.

7. **Terpilenhydrür $C_{10}H_{20}$.** *Bildung.* Entsteht, neben Kohlenwasserstoffen (C_8H_{16}) beim Erhitzen von Terpendihydrochlorid $C_{10}H_{16}.2HCl$ mit Natrium (MONTGOLFIER, Z. 5, 19, 158). Beim Destilliren von Colophonium (ARMSTRONG, B. 12, 1761). — Siedep.: 170° (cor.). Spec. Gew. = 0,8179 bei 0° ; 0,8060 bei $17,5^\circ$. Löst sich in rauchender Schwefelsäure. Wird in der Kälte von rauchender Salpetersäure nicht angegriffen. Beim Erhitzen mit Brom auf 100° entsteht eine zähflüssige Verbindung $C_{10}H_{17}Br$, die nach Campher und Terpentin riecht, sich sehr wenig in Alkohol und zum Theil unzersetzt destillirt.

8. **Terpentetrahydrür $C_{10}H_{20}$.** *Bildung.* Entsteht, neben $C_{10}H_{18}$, beim Erhitzen von Terpentinöl mit 20 Thln. Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 2,0) auf $200-250^\circ$ (BERTHELOT, J. 1869, 332). — Siedep.: $170-175^\circ$. Wird von Schwefelsäure und Salpetersäure in der Kälte nicht angegriffen; Brom wirkt nur langsam ein.

ndiamylenchlorid $C_{10}H_{18}Cl_2$. *Bildung.* Aus Diamylen und Chlor (BAUER, 393) — Siedep.: $240-250^\circ$; spec. Gew. = 1,1638 bei 0° . Geht beim Erhitzen mit alkoholischem Kali, im Rohr, in $C_{10}H_{17}Cl$ über.

nylenbromid $C_{10}H_{18}Br_2$. 1. Aus Petroleumdecylen und Brom (REBOUL, TRUCHOT, 48). — Nicht flüchtige Flüssigkeit. Zerfällt mit alkoholischem Kali in Brom- $C_{10}H_{17}Br$ (Siedep.: 215°) und HBr .

2. Aus Diamylen und Brom im Kältegemisch (BAUER, J. 1861, 661; A. 135, 344). — Leichtflüchtiges Oel. Giebt mit alkoholischem Kali Rutylen $C_{10}H_{18}$ (Siedep.: 150°).

ndiamylenbromid $C_{10}H_{18}Br_2$. *Bildung.* Aus Diamylen und Brom (WALZ, 315). — Oel, zersetzt sich bei 100° .

mbromdecan $C_{10}H_{18}Br_4$. 1. Decenylentetrabromid. *Bildung.* Aus Decenyl- H_{18} (Siedep.: 165°) und Brom (REBOUL, TRUCHOT). — Nicht flüchtiges Oel.

2. Menthentetrabromid. *Bildung.* Aus Menthen $C_{10}H_{18}$ (aus Pfefferminz- und Brom (WRIGHT, Bl. 26, 86). — Oel, geht durch Destillation und durch Behandlung mit Brom in Cymol $C_{10}H_{14}$ über.

3. $C_{10}H_{17}Br_2$ und $C_{10}H_{17}Br_2Cl$. Siehe Menthol $C_{10}H_{18}(OH)$.

ndecylen $C_{10}H_{18}Br$. *Bildung.* Aus Decylenbromid und alkoholischem Kali (REBOUL, TRUCHOT). — Siedep.: 215° ; spec. Gew. = 1,109 bei 15° . Giebt beim Erhitzen mit alkoholischem Kali auf 180° Decenylen $C_{10}H_{18}$ (Siedep.: 165°) und den Aether C_2H_6 .

romdecylen $C_{10}H_{18}Br_2$ (Decenylenbromid). *Bildung.* Aus Decenylen und Brom bei der Kälte (REBOUL, TRUCHOT). — Flüssig, verbindet sich beim Erwärmen mit $C_{10}H_{18}Br_4$.

ecylen $C_{11}H_{22}$.

1. Durch Destillation der Kalkseife aus Fischthran (WARREN, STORER, Z. 1868, 187). — Siedep.: $195,4^\circ$ (cor.); spec. Gew. = 0,7909 bei 0° .

2. Erdöl von Burmah (WARREN, STORER). — Siedep.: $195,9^\circ$ (cor.); spec. Gew. = 0,7909 bei 0° .

3. Überhitztem Paraffin (THORPE, YOUNG). — Siedep.: $193-195^\circ$.

4. Hendekatylbromid $C_{11}H_{22}Br$ (aus Rautenöl, S. 103). Bei der Destillation entsteht Hendekatylen $C_{11}H_{22}$, das bei $192-193^\circ$ siedet (GIESECKE, Z. 1870, 187).

ecylenchlorid $C_{11}H_{22}Cl_2$. Rautenöl liefert beim Behandeln mit PCl_5 das bei 0° siedende Chlorid $C_{11}H_{22}Cl_2$. Es zerfällt bei der Destillation in HCl und Hendekatylen $C_{11}H_{22}Cl$ (Siedep.: $221-223^\circ$). Mit alkoholischem Kali auf 130° zerfällt es in $C_{11}H_{20}$ (Siedep.: $198-200^\circ$) (GIESECKE).

ecylen $C_{11}H_{22}$.

1. Durch Destillation der Kalkseife aus Fischthran (WARREN, STORER). — Siedep.: $195,4^\circ$; spec. Gew. = 0,8361 bei 0° .

2. Erdöle von Burmah (WARREN, STORER). — Siedep.: $208,3-214,6^\circ$ (cor.).

ributylen $(CH_3)_2C:C(C(CH_3)_2)_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von Isobutylen mit Schwefelsäure (BUTLEROW, B. 6, 561); aus Isobutylen (oder Diisobutylen), Trimethyl-äthyl- und Kalk bei 100° (LERMONTOW, Z. 10, 238; A. 196, 119). Durch Schütteln mit tertiärem Butyljodür $(CH_3)_3CJ$ mit Zinkoxyd, in der Kälte (DOBBIN, Soc. 37, 187).

Darstellung. Man leitet Isobutylen durch Kaliapparate, welche mit Schwefelsäure (konzentrierter Schwefelsäure, 1 Thl. H_2O) gefüllt sind und kühlt die Säure mäßig ab. Isobutylen scheidet sich ölförmig auf der Säure ab (BUTLEROW, Z. 11, 198). —

Siedep.: $177,5-178,5^\circ$ (L.). Spec. Gew. = 0,774 bei 0° , = 0,746 bei 50° (B.). Bei -30° flüssig. Verschluckt bei gewöhnlicher Temperatur langsam Sauerstoff. Reagiert träge mit Haloidsäuren. Brom wirkt lebhaft ein und erzeugt sofort Additions- und Substitutionsprodukte. Bei der Oxydation durch Chromsäuregemisch treten Trimethyl-essigsäure $C_4H_{10}O_2$, Methyltributyl-essigsäure $C_{11}H_{22}O_2$, indifferentes H_2O , u. a. und wenig Aceton $CO(CH_3)_2$ auf. Mit Kaliumpermanganatlösung in der Kälte keine Methyltributyl-essigsäure, sondern nur Essigsäure, Trimethyl-essigsäure und indifferentes Oel.

oxylen. *Bildung.* Aus dem Hexylen (aus Methyläthylcarbinol, S. 329) und Kaliumpermanganat (2 Thle. H_2SO_4 , 1 Thl. H_2O) im Kältegemisch (JAWEIN, A. 195, 261). — Siedep.: $195-199^\circ$; spec. Gew. = 0,809 bei 0° , = 0,798 (bei 19°).

5. **Dihexylen.** *Bildung.* Aus Dimethyläthyläthylen und Schwefelsäure (JAW. A. 195, 261). — Siedep.: 193—197°; spec. Gew. = 0,795 bei 0°, = 0,786 bei 19°.

12. **Tridecylen** $C_{13}H_{26}$.

Im Erdöl von Burmah (WARREN, STOREY, Z. 1868, 232). — Siedep.: 232,7° (c) spec. Gew. = 0,8445 bei 0°.

13. **Triamylen** $C_{15}H_{30}$.

Bildung. Aus Fuselöl und $ZnCl_2$ (BAUER, J. 1861, 660). — Siedep.: 245—2 spec. Gew. = 0,8139. Riecht terpeninölähnlich. Verbindet sich bei -17° mit I zu Triamylenbromid $C_{15}H_{30}Br_2$, das durch alkoholisches Kali in HBr und Benz $C_{15}H_{28}$ (Siedep.: 223—228°) zerfällt (BAUER, A. 137, 249; 147, 254). Benzylen verbi sich mit Brom, und das resultirende Bromid $C_{15}H_{28}Br_2$ wird durch alkoholisches Ka HBr und $C_{15}H_{28}$ (Siedep.: 220°) gespalten.

14. **Ceten** $C_{16}H_{32}$.

1. Aus **Walrath.** *Bildung.* Durch Destillation von Cetylalkohol $C_{16}H_{34}O$ mit I (DUMAS, PELIGOT), oder von Cetylchlorid (TÜTTSCHIEW, J. 1860, 406). — Flüssig; Sied 274°; spec. Gew. = 0,7893 bei 15,2° gegen Wasser von 4° (MENDELEJEV, J. 1860). Verbindet sich mit Brom zu öligem Cetenbromid $C_{16}H_{32}Br_2$, das durch alkoholi Kali in HBr und Bromceten $C_{16}H_{30}Br$ zersetzt wird. Bromceten mit Natriumalkoh oder Aetzkalk destillirt giebt Cetylen $C_{16}H_{30}$ (Siedep.: 283—285°). Dieses nimmt d 2 Atome Brom auf, aber beim Behandeln von Cetylenbromid $C_{16}H_{30}Br_2$ mit alk lischem Kali tritt wieder Ceten $C_{16}H_{32}$ auf (CHYDENIUS, A. 143, 267).

Ceten verbindet sich mit SO_3 zu Sulfozetensäure $C_{16}H_{31}(SO_3H)$, eine w ähnliche Masse, die bei 18° schmilzt und sich nicht in Wasser löst. Ihr Kalium $C_{16}H_{31}SO_3K$ krystallisirt in Blättchen, löst sich in 98—99 Thln. Wasser und schmilzt 105—106° (LASARENKO, B. 7, 125).

2. Bei der Destillation von **Azelainsäure** mit Baryt, neben Heptan SCHORLEK A. 136, 265). — Nadeln, leicht löslich in Alkohol und Aether. Schmelzp.: 41— Siedep.: 283—285°. Verbindet sich mit Brom zu $C_{16}H_{32}Br_2$.

15. **Hexapropylen** $C_{18}H_{36}$ (?).

Bildung. Aus Propylenbromid mit Zink und Essigsäure (PRUNIER, J. 1873, Siedep.: 330—340°.

16. **Tetramylen** $C_{20}H_{40}$.

Bildung. Aus Fuselöl und $ZnCl_2$ (BAUER, J. 1861, 660). — Siedep.: 390— spec. Gew. = 0,8710 bei 0°.

Eikosylenchlorid u. s. w. $C_{20}H_{38}Cl_2$, $C_{20}H_{36}Cl_2$, $C_{20}H_{34}Br_2$ (siehe Eikosylen C_{20}

17. **Ceroten** $C_{27}H_{54}$.

1. Aus **Wachs.** *Bildung.* Durch Destillation von chinesischem Wachs, neben Ce säure (BRODIE, A. 67, 210). — Paraffinartige Masse; Schmelzp.: 57—58°. Giebt mit $C_{27}H_{46}Cl_{19}$, $C_{27}H_{44}Cl_{21}$.

2. Im **Wiesenheu** (KÖNIG, KIESOW, B. 6, 500). — Krystalle; Schmelzp.: 65—66° vielleicht $C_{20}H_{42}$.

18. **Melen** $C_{30}H_{60}$.

Bildung. Durch Destillation von Bienenwachs (palmitinsaurem Myricin) (ERR A. 2, 255; BRODIE, A. 71, 156.) — Krystalle; Schmelzp.: 62°. 100 Thle. absoluten hols lösen bei gewöhnlicher Temperatur 0,13 Thl. und beim Sieden 3,6 Thle. Melen

Schweres Weinöl. Bei der Darstellung von Aether, aus Alkohol und Schw säure, geht zuletzt ein bei hoher Temperatur siedendes Oel über. Dasselbe Oel en bei der Destillation von ätherschwefelsaurem Calcium und bei der Einwirkung von auf Aether. Es ist ein Gemenge von Schwefelsäureäthyläther (CLAESSON, J. pr. [259) mit Alkylenen. Wird es mit Wasser geschüttelt, so geht der Schwefelsäur in Lösung, und es bleiben flüssige Alkylene zurück. Durch Abkühlen werden d säulenförmige Krystalle $C_nH_{2n}(C_{16}H_{32}?)$ abgeschieden, die bei 110° schmelzen un 260° sieden. Sie sind unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol. Das von den Kry abfiltrirte Oel ist auch C_nH_{2n} , es siedet bei 280° und wird bei -35° fest. Spec. = 0,921 (SERULLAS, A. ch. [2] 39, 152; Berz. Jahresber. 9, 252).

II. Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-2}

Die Chloriden (Bromiden, Jodiden) der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-2} wird durch überzuges alkoholisches Kali sämtliches Haloid in Form von Haloidwasserstoffsäure abgetrieben. Am geeignetsten zu dieser Reaktion sind die Bromide $C_nH_{2n-2}Br$. Das austretende Bromatom entzieht den benachbarten Kohlenstoffatomen Kohlenstoff und es tritt dadurch eine innigere Bindung der C-Atome ein. Diese Bindung kann eine ein- und dreifache, oder eine zwei- und zweifache sein. $C_2H_2 = CH_2$, $CH_2=C(CH_3)_2$. Es entstehen demnach zwei Reihen von Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n-2} , die sich durch ihr Verhalten gegen ammoniakalische Lösungen von Silber oder Kupferchlorür von einander unterscheiden. Nur die Kohlenwasserstoffe einfach gebundenem Kohlenstoff bewirken in jenen Lösungen Niederschläge von Silber oder Kupferchlorid. Mineralsäuren (HCl u. a.) scheiden aus diesen Niederschlägen wieder die Kohlenwasserstoffe ab. $C_nH_{2n-2}Ag + HCl = C_nH_{2n-2} + AgCl$. Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-2} entstehen ferner bei der Elektrolyse der ungesättigten Säuren $C_nH_{2n-3}O_2$, $C_nH_{2n-4}O_4$, $H_2 + 2CO \rightarrow C_nH_{2n-2}$. Die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-2} verbinden sich direkt mit 2 oder 1 Atomen eines Haloids, mit 1 Mol. HCl, HBr, HI, HClO u. s. w. lagern sich 2 Mol. Haloidsäure an C_nH_{2n-2} an, gehen beide Haloidatome an dasselbe Kohlenstoffatom $CH_2CH_2 + 2HI \rightarrow CH_3CH_2 + 2HI$.

Aethylen $C_2H_2 = CH_2CH_2$.

Darstellung. Beim Durchleiten von Aethylen oder der Dämpfe von Weingeist, Holzäther u. s. w. durch eine glühende Röhre; daher auch im Leuchtgas (1906). Einwirkung des Induktionsfunken auf Sumpfgas, Aethylen, oder ein Gemenge von Sumpfgas und Wasserstoff (BERTHELOT, *J. ch.* 13, 67, 52). Bei der unvollständigen Verpflanzung der Dämpfe von Aether, Amylen u. s. w. (BERTHELOT, *J. ch.* 1, 9, 11) oder Leuchtgas im Innern eines BUNSEN'schen Brenners (RUTH, *Z.* 1867, 309). Beim Zünden von Wasserstoff zwischen Kohlenspitzen, welche durch den galvanischen Strom Glühend gebracht sind (BERTHELOT, *J. ch.* 11, 13, 14). Aus Kohlenstoff C durch Glühen von Zinkcalcium im Kohletiegel gebildet und Wasser abgetrieben (A. 121, 220). Beim Überleiten von Chloroformdampf über roth-glühendes Zink (BERTHELOT, oder aus $CHCl_3$ und Kaliumamalgam (KLEZINSKY), oder $CHCl_3$ amalgam (FRIEDL, *Z.* 1893, 127). Bei der Elektrolyse von Fumar- oder Maleinsäure (KIRCH, *Monatsh.* 1893, 10). **Darstellung g.** Durch Verbrennen von Leuchtgas nach RUTH (Leuchtgas) (BERTHELOT, *J. ch.* 5, 10, 195). Man leitet die Dämpfe von Aethylen über glühenden Natronkalk (WILDER, *Z.* 7, 352). Man löst Aethylenhydrat in absolutem, entleertem, alkoholischem Kali tropfen und leitet die Dämpfe, um beigemengtes CH_3CH_2Br zu entfernen, nochmals durch kochendes alkoholisches Kali (SAYBOW, *Z.* 11). Die letzten Reste an Bromäthylen entfernt man durch Überleiten des Acetylenhydrats über glühenden Natronkalk (ZETTEL, *J.* 190, 308), oder man leitet das rohe Acetylenhydrat durch ammoniakalische Kupferchloridlösung. Der rote Niederschlag wird mit Wasser gewaschen und trocknet mit conc. HCl gekocht. Dem Acetylenhydrat ist aber dann etwas CH_3CH_2Cl beigemengt.

Eigenschaften. Leuchtendes Gas; spec. Gew. = 0,91. Verflüssigt sich bei -1 und verdichtet bei -104 und 64 Atmosph. bei -77 und 190 Atmosph. Druck (CAULFIELD, *Trans.*). Dampfspannungen des flüssigen Acetylenhydrats: bei -20 11 Atmosph., bei 0 10 Atmosph., bei $+1$ 10,4 Atmosph. Spec. Gew. des flüssigen Acetylenhydrats bei -104 bei 0,9120 bei -104 bei 0,9121 bei -104 bei 0,9122. Ansehen: farblos, stark entzündlich. Löslich bei 18 in 100 in absolutem Wasser, Aceton, Äther, Alkohol und Äther. Bei 180 das 10fache Volumen in CH_2Cl_2 (A. 121, 220). Beim Erhitzen des Acetylenhydrats im Retorten, bis zum Platzen des Glases, entstehen Benzol C_6H_6 , Styrol C_8H_8 , Naphtalen $C_{10}H_8$. Beim Erhitzen von flüssigem $KMnO_4$ wird Acetylen zu Oxalsäure von verdünnter H_2SO_4 zu Essigsäure oxydirt. Beim Behandeln von Acetylenkupfer mit Zink und Salzsäure entsteht Aethylen. Ein Gemenge von CH_2 und H mit Platinschwarz in der Glühbirne (Aethylen) (WILDER). Durch den elektrischen Funken zerfällt Acetylen in Kohlenstoff und Wasserstoff (BUNNELL). Daneben entsteht ein flüssiges und ein festes Polyacetylen. Das Letztere ist bernsteinfarben und unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln (THOMAS, *J.* 1874, 329). Ein Gemenge von Stickstoff und Acetylen zerfällt bei Induktionsfunken in Blausäure oder $C_2H_2 + N_2 \rightarrow 2CNH$ (BERTHELOT). Es wird von conc. H_2SO_4 sehr langsam absorbiert, wahrscheinlich unter Bildung eines Adducts.

einer Sulfosäure (ZEISEL, A. 191, 372). Destillirt man die Lösung mit Wasser, stehen Aldehyd und Crotonaldehyd (LAGERMARK, ELTEKOW, B. 10, 637 und *Ж.* CH:CH + H₂O = CH₂:CH(OH) = CH₃.CHO. — Spektrum des Acetylen THELOT, RICHARD, J. 1869, 182; CIAMICIAN, M. 1, 638.

Verbindungen mit Metalloxyden. C₂HK und C₂HNa entstehen beim I von K oder Na in Acetylen. Sie werden von Wasser heftig zersetzt. — C₂HCuCl u. s. v. BERTHELOT, A. ch. [4] 9, 385. — C₂H.HgJ.HgO. *Bildung.* Beim Einleiten von C₂H₂ Lösung von HgJ₂ in KJ und KHO. — Heller, schwach explodirender Niederschlag. En mit HCl Acetylen (BASSETT, Z. 1869, 314). — C₂H₂.Cu₂O (BLOCHMANN, A. 173, 17 rothbraune Niederschlag, welcher beim Einleiten von C₂H₂ in eine ammoniakalische Lös Cu₂Cl₂ niederfällt, ist unlöslich in Wasser. Im trocknen Zustande explodirt er heftig b (Daher eignen sich Kupferröhren nicht zu Leuchtgasleitungen). Mit conc. HCl zerf Acetylenkupfer in C₂H₂, und Cu₂Cl₂ neben wenig C₂H₂.2HCl (Aethylidenchlorid). — C₂J (BLOCHMANN). Entsteht beim Einleiten von C₂H₂ in eine ammoniakalische Lösung von — Gelblicher, sehr explosiver Niederschlag. Entwickelt mit HCl Acetylen.

Mit Chlor. Acetylen und Chlor verbinden sich nicht im Dunkeln. Im Tageslicht tritt Verpuffung ein. Schwach erwärmtes Antimonchlorid SbCl₅ a Acetylen unter Bildung von C₂H₂.SbCl₅. Die Verbindung krystallisirt in Blättch zerfällt beim Destilliren in SbCl₅ und C₂H₂.Cl₂ = CHCl:CHCl, (siehe S. 309) (B LOT, JUNGFLIECH, A. Spl. 7, 252). Erhitzt man die Verbindung mit übersch SbCl₅, so entsteht das symmetrische C₂H₂Cl₄ = CHCl₂.CHCl₂ (S. 309).

Mit Brom. Beim Einleiten von C₂H₂ in unter Wasser befindliches Brom man C₂H₂Br₄ (S. 310) und festes, nicht flüchtiges (C₂HBr₃)_x. Brom zu einer von C₂H₂ in absolutem Alkohol gefügt, erzeugt zunächst C₂H₂Br₂ (S. 312) (SABA — Acetylen Silber und Brom (S. 312).

Mit Jod. Bei der Einwirkung von Acetylen auf ein Gemenge von Jod un lutem Alkohol entsteht festes und flüssiges Dijodid C₂H₂J₂ (S. 314) (SABANEJ BERTHELOT, A. 132, 122).

Verbindungen mit Haloïdsäuren. C₂H₂.2HCl = Chloräthyliden (S. 1 steht aus Acetylenkupfer und conc. HCl, in kleiner Menge. — C₂H₂.HBr = äthylen (S. 311). Acetylen verbindet sich bei 100° mit conc. Bromwasserstoffsäure z äthylen (BERTHELOT, REBOUL). — Acetylen wird bei gewöhnlicher Temperat langsam von conc. HJ absorhirt. Es entsteht zunächst Jodäthylen C₂H₂J = C (S. 314) (SEMENOW, Z. 1865, 725), und dann Aethylidenjodid CH₃.CHJ₂ = C (S. 113) (BERTHELOT, A. 132, 122).

Gechlortes Acetylen CCl:CH. *Bildung.* Beim Kochen von β-Dichlorak CCl₂:CH(CO₂H) mit Baryt. C₃H₂Cl₂O₂ = C₂HCl + HCl + CO₂ (WALLACH, A.: — Selbstentzündliches Gas. Verbindet sich direkt mit 4 At. Brom (S. 313). Er ammoniakalischer Kupferchlorürlösung einen gelbrothen, in ammoniakalischer lösung einen weißen Niederschlag. Beide Niederschläge explodiren beim Er äufserst heftig.

Gebromtes Acetylen C₂HBr = CH:CB. *Bildung.* Aus gebromtem A bromid C₂H₃Br₃ — resp. Dibromäthylen C₂H₂Br₂ — und alkoholischem Kali (SA A. 119, 183; REBOUL, A. 124, 267), neben Acetylen (REBOUL, A. 125, 81). Ein Bromacetylen entsteht aus unsymmetrischem C₂H₂Br₄ (S. 310) und alkoholische (REBOUL). — Gas, bis jetzt nicht acetylenfrei erhalten. Entzündet sich an der L brennt mit purpurfarbener, stark rufsender Flamme. Verpufft beim Mischen mit stoff. Wird bei 3 Atmosphären Druck flüssig. In Wasser ziemlich löslich. Dibrom CH₂:CBr₂ löst bei 15° das 50—60fache Volumen. Verbindet sich mit Brom zu In einer ammoniakalischen Lösung von Kupferchlorür erzeugt es einen Niedersch Acetylenkupfer. C₂HBr + 2Cu₂O + H₂O = C₂H₂.Cu₂O + 2CuO + HBr.

2. Allylen C₃H₄.

1. **Unsymmetrisches (Methyacetylen)** CH₃.C:CH. *Bildung.* Aus Prop mid C₃H₆.Br₂ (MARKOWNIKOW, A. 118, 332), Brompropylen C₃H₅Br (SAWIT 119, 186) oder β-C₃H₅Cl (S. 318) (FRIEDEL, A. 134, 262) und alkoholischem Ka zweifach gechlortem Chloracetol C₃H₄Cl₄ (S. 317), und aus α-Tetrachlorglycid (S. 317) (neben Propylen) und Natrium. Bei der Elektrolyse von citrakon- od konsaurem Kalium (AARLAND, J. pr. [2] 7, 142). — *Darstellung.* Aus Propyl und alkoholischem Kali, wie Acetylen. — Unangenehm riechendes Gas; brennt m stark rufsender Flamme. 1 Vol. Aether löst bei 16° 30 Vol. und bei 1° 100 Vol. (LAGERMARK, *Ж.* 12, 288). Wird von KMnO₄ in der Kälte zu Ameisen-, O)

re oxydirt (BERTHELOT, *A. Spl.* 5, 97); von wässriger CrO_3 zu Propionsäure (LOT, *A. Spl.* 8, 47). Fällt die ammoniakalische Kupferchlorürlösung zeisiggelb, eben solche Silberlösung weiß.

len wird von conc. H_2SO_4 leicht absorbiert. Destillirt man die Lösung mit Wasser, then Aceton, Mesitylen und Allylensulfonsäure $C_3H_5SO_3H$ (SCHROHE, *B.* 1367). Die letztere giebt ein krystallisirtes, sehr leicht lösliches Baryumsalz, i Kochen mit Wasser nicht zersetzt wird. Dieselbe Säure scheint HLASIWETZ (487) bei der Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Aceton erhalten zu

bindungen mit Metallen (BERTHELOT, *A. ch.* [4] 9, 395). Allylennatrium

Darstellung. Man übergießt in einer Röhre Natrium mit Aether, leitet durch den gemisch abgekühlten Aether Allylen und lässt die zugeschmolzene Röhre 8 Tage lang in gleicher Temperatur stehen. Beim Öffnen der Röhre entweicht Propan. $5C_3H_4 + 4Na \rightarrow Na + C_3H_8$ (LAGERMARK, *ZK.* 12, 288). -- Farbloses Krystallpulver. Verharzt an, zuweilen unter Entzündung. Wird von Wasser in Allylen und NaOH zerlegt. heftig CO_2 und bildet tetrolsaures Natrium $C_4H_5O_2Na$. — Allylenkupfer C_3H_3Cu (?). Verglimmt beim Erhitzen. Entwickelt mit HCl Allylen. Löslich in einem von NH_3 und NH_4Cl ; daher absorbiert in HCl gelöstes und mit NH_3 übersättigtes Kupferchlorür Allylen, ohne einen Niederschlag zu bilden. — Allylensilber C_3H_3Ag (TANN, *A.* 135, 268) bildet mikroskopische Nadeln. Verpufft, ohne zu schmelzen, 150° .

Brom: $C_3H_3Br_2$ (S. 321) und $C_3H_3Br_4$ (S. 320); $C_3H_3Cl_2Br_2$ (S. 322).

Jod: $C_3H_3J_2$ (S. 322).

bindungen mit Haloïdsäuren $C_3H_3.2HCl$. Acetylen verbindet sich in der ngsam mit rauchender HCl zu Chloracetyl $CH_3.CCl_2.CH_3$ (S. 310) (REBOUL). — Br. Allylen wird von rauchender HBr in der Kälte leicht absorbiert. Es entomacetyl $CH_3.CBr_2.CH_3$ (S. 319) und wenig β -Brompropylen $CH_3.CBr:CH_2$ (REBOUL). — $C_3H_3.2HJ \rightarrow CH_3.CJ_2.CH_3$ Jodacetyl (S. 322). Bildet sich, unter itwicklung, beim Eingießen von concentrirter HJ in mit Allylen gefällte Kolben EIM).

pargylchlorid (Chlorallylen) $C_3H_3Cl = CH_2Cl.C : CH$. (s. Propargylalkohol

pargylbromid $C_3H_3Br = CH_2Br.C : CH$.

pargyljodid $C_3H_3J = CH_2J.C : CH$.

allylen C_3H_3J LIEBERMANN, *A.* 135, 270). *Bildung.* Beim Schütteln von lber mit einer Lösung von Jod in Jodkalium. — Stechend riechendes Oel; (s. 322); spec. Gew. = 1,7. In Alkohol fast nicht löslich. Entwickelt mit Zink und Allylen. Nimmt sehr langsam 2 Atome Jod auf und ist daher vielleicht β -Jod-

metrisches Allylen $CH_2:C:CH_2$. *Bildung.* Aus β -Epidichlorhydrin $C_2H_4Cl_2$ und Natrium (HARTENSTEIN, *J. pr.* [2] 7, 310); bei der Elektrolyse von itakon-Kalium (AARLAND, *J. pr.* [2] 6, 256). — Gas bewirkt in ammoniakalischen der Kupferoxydullösungen keinen Niederschlag. Verbindet sich mit Brom zu (S. 320).

mwasserstoffe C_4H_6 . Butin. 4 isomere Formen möglich.

thylacetylen $CH_3.CH_2.C : CH$. *Bildung.* Aus $C_2H_5.CCl_2.CH_3$ (aus Methylon und PCl_5) und alkoholischem Kali (BRUYLANTS, *B.* 8, 412). -- Siedep.: 18° .

ammoniakalischer Silberlösung einen weißen, in einer ammoniakalischen Cu_2Cl_2 -einen gelben Niederschlag. Giebt mit Brom ein krystallisirtes Tetrabromid. -- Leitet man ein Gemenge von Acetylen und Aethylen durch ein dunkelndes Porzellanrohr, so entsteht ein Butin C_4H_6 , das seiner Abstammung nach, ylacetylen gehalten wird (BERTHELOT, *A. ch.* [4] 9, 466). Es liefert mit Brom eln oder Tafeln krystallisirendes Bromid $C_4H_6Br_4$, das bei $113-115^\circ$ schmilzt 2. *B.* 20, 72; *A. ch.* [5] 17, 17).

in $CH_2:CH.CH:CH_2$. *Bildung.* Beim Durchleiten der Dämpfe von Fuselöl e rothglühende Röhre (CAVENTOU, *A.* 127, 93). -- Findet sich im comprimierten e (CAVENTOU, *B.* 6, 70); bildet sich beim Kochen von Erythrit mit 5 Thln. rter Ameisensäure (HENNINGER, *B.* 6, 70). Fällt nicht eine ammoniakalische örürlösung (CAVENTOU, *A.* 127, 348).

achlorid $C_4H_6Cl_2$. *Bildung.* Aus Butin und Chlor; beim Behandeln von mit PCl_5 (HENNINGER, *B.* 34, 195). — Prismen. Schmelzp.: 73° .

Tetrabromid $C_4H_6Br_4$. Nadeln oder Blättchen. Schmelzp.: 116° (CAV. HENNINGER, B. 6, 70).

Da dieses Butin aus comprimiertem Leuchtgase abgeschieden ist, so sollte es sein mit dem Butin im Benzolvorlauf. Doch beobachtete HELBING (A. 172, 291) aus letzterem bereiteten Tetrabromid den Schmelzp.: 99° .

3. **Crotonylen** (Dimethylacetylen?) $CH_3C:CCH_3$ (?). *Bildung.* Aus Butylenbromid und alkoholischem Kali (CAVENTOU, A. 127, 347). — Stark i. Flüssigkeit; Siedep.: 18° . Verbindet sich mit Brom zu $C_4H_6Br_2$ (Siedep.: 14°) und zu krystallisirtem $C_4H_6Br_4$. — Nach PFANNKUCH (J. pr. [2] 6, 110) entsteht methylacetylen (Divinyl) bei der Destillation von Baryumacetat mit Schwefel ($CH_3 + S = CH_3C_2CH_3 + BaSO_4$). — Siedep.: 20° .

4. **Kautschin** C_4H_6 . *Bildung.* Bei der trocknen Destillation von Kautschuk (CHARDAT, A. 27, 33). — Siedep.: $14,5^\circ$. Bildet bei -18° Nadeln, die bei -10° sc. Spec. Gew. = 0,65 bei -2° .

Unbekannt sind die **Butine** $CH_3CH:CCH_3$ und $CH_2:CHCH:CH_2$.

Perchlormesol C_4Cl_6 . *Bildung.* Beim Erhitzen von secundärem Hexyljod überschüssigem JCl_3 auf $100-120^\circ$ und dann auf 240° , neben CCl_4 , C_2Cl_6 (KRAUS, 10, 803). — Krystallisirt aus Alkohol in dünnen Prismen. Schmelzp.: 39° . Siedet theils unzersetzt bei $283-284^\circ$ (bei 733 mm).

4. **Pentine** C_5H_8 .

8 isomere Formen möglich: 3 mit dreifach- und 5 mit doppelt-gebundenen Stoffatomen.

1. **Propylacetylen** $CH_3CH_2CH_2C:CH$. *Bildung.* Aus $C_3H_7.CCl_2.Cl$ durch die Einwirkung von PCl_5 auf Methylpropylketon $C_3H_7.CO.CH_3$ und alkoh. Kali bei 120° (FRIEDEL, Z. 1869, 124). — Siedep.: $48-49^\circ$. Fällt ammoniakalische Silberlösung weiß und Kupferchlorürlösung gelb. Giebt mit Brom flüssige $C_5H_8Br_2$ (Siedep.: 190°) und $C_5H_8Br_4$ (Siedep.: 275°) (S. 328) (BRUYLANTS, B. 8).

2. **Isopropylacetylen** $(CH_3)_2CH.C:CH$. *Bildung.* Aus Isovaleraldehyd durch Handeln mit PCl_5 oder PCl_5Br_2 und Zerlegen des gebildeten Chlorids $(CH_3)_2CHCl_2$ [oder Bromids $(CH_3)_2CH.CH_2.CHBr_2$] mit alkoholischem Kali im Rohr (BRUYLANTS, B. 8, 413 und 406). — Aus Isopropyläthylenbromid $(CH_3)_2CH.CHBr.CH_3$ mit alkoholischem Kali (ELTEKOW, B. 10, 707; Z. 9, 222 und 224; FLAWITZKY, J. 10, 342). — Flüssig; Siedep.: $28-29^\circ$ bei 751 mm; spec. Gew. = 0,6854 bei 0° . Wird vom Chromsäuregemisch im Rohr zu Aceton, Essigsäure und Isobuttersäure oxydirt. Geht beim Schütteln mit Schwefelsäure (spec. Gew. = 1,64) in Methylketon über. Fällt die ammoniakalische Lösung von Kupferchlorür gelb und von Nitrat weiß. Der Silberniederschlag $Ag.C_5H_7$ löst sich etwas in ammoniakalischer Silberlösung und in Alkohol und krystallisirt aus diesem in kleinen Prismen.

$Na.C_5H_7$. Natrium verbindet sich direkt mit Isopropylacetylen, ohne Wasser zu entbinden, unter Bildung von $Na.C_5H_7$ und NaC_5H_9 . CO_2 wirkt heftig auf das Salz und liefert die Salze $Na.C_5H_7O_2$ und $Na.C_5H_9O_2$ (ELTEKOW, LAGERMARK, Z.).

Jodisopropylacetylen $C_5H_7J = (CH_3)_2CH.C:CJ$. *Bildung.* Aus Isopropylsilber und einer Lösung von Jod in KJ (ELTEKOW, Z. 9, 225). — Siedep.: 140° . Giebt beim Erhitzen mit Natriumalkoholat wieder Isopropylacetylen.

Isopropylacetylen verbindet sich mit Brom zu $C_5H_8Br_2$ (Siedep.: 175°) und $C_5H_8Br_4$ (Siedep.: 275°) (BRUYLANTS, B. 8, 407).

3. **Valerylen** $(CH_3)_3C:C:CH_2$ und $CH_3C:C.C_2H_5$ (?). *Bildung.* Aus rohem Amylenbromid und alkoholischem Kali bei 160° (REBOUL, A. 131, 238). — Durchlauchtartig riechende Flüssigkeit; Siedep.: $44-46^\circ$ (R.); $41-42^\circ$; spec. Gew. = 0,6874 bei 17° (BUFF, A. Spl. 4, 145). Fällt nicht ammoniakalische Silberlösung. Wandelt sich beim Erhitzen auf $250-260^\circ$ um in ein Terpen (Siedep.: 180°) und andere höher siedende, flüssige und harzige, Condensationsprodukte (BOUCHARDAT, Bl. 33, 24). Vitriolöl wirkt energisch ein; versetzt man das mit Wasser, so scheidet sich eine Oelschicht ab, gebildet aus Divalerylen $C_{10}H_{16}.H_2O$, Trivalerylen $C_{15}H_{24}$ und Polymere $(C_5H_8)_x$ (REBOUL, A. 143). Durch Schütteln von rohem Fuselölamylen mit Schwefelsäure (2 Vol. H_2SO_4 , 1 V. bei 0°) erhielt ELTEKOW (Z. 9, 378) zwei unlösliche Amylene, die er in Amylene überführte. Die Bromide gaben beim Erhitzen mit alkoholischem Kali auf 1 Valerylene, von denen das in kleinerer Menge gebildete $[(CH_3)_2CH.C:C:CH]$ siedete und ammoniakalische Silberlösung fällte. Das Hauptprodukt bestand aus

siedendem Valerylen $CH_3C : C.C_2H_5$ und lieferte bei der Oxydation mit Chromsäure, im Rohr, Essigsäure und Propionsäure.

Verbindungen des Valerylens aus (rohem) Fuselölamylen (S. 328) $C_5H_8Br_2$, 166–175°. Zerfällt beim Behandeln mit alkoholischem Kali in C_3H_7Br , Valerylen und Valerylen (REBOUL, A. 135, 372). — $C_5H_8Br_4$; flüssig, nicht unzersetzt — $C_5H_8.HCl$ (Siedep.: 100°), $C_5H_8.2HCl$ (Siedep.: 150–152° (S. 327)). — $C_5H_8.HBr$ 115°, $C_5H_8.2HBr$ (Siedep.: 180°), $C_5H_8.HJ$ (Siedep.: 140–142°) (S. 328).

Bromtes Valerylen C_5H_7Br . *Bildung.* Aus Valerylendibromid und alkohol. Kali (REBOUL, A. 135, 372). — Flüssig; siedet nicht unzersetzt bei 125–130°. Setzt sich mit Brom zu $C_5H_7Br_3$ und $C_5H_7Br_2$. Giebt mit ammoniakalischem Chlorür einen gelben Niederschlag von Valerylenkupfer $(C_5H_7)_2Cu_2$. — $2C_5H_7Br + (C_5H_7)_2Cu + Cu_2Br_2 + 2H_2O$.

Terpine unbekannter Constitution. 1. *Bildung.* Durch Compression des *Terpene*, welches durch trockne Destillation von Harz und fettem Oel gewonnen (MURBER, J. pr. 18, 165). — Siedep.: 50°; spec. Gew. = 0,709 bei 14°.

Kohlenwasserstoff C_5H_8 . *Bildung.* Bei der Destillation von Colophonum, ist der „Harzessenz“ enthalten (TILDEN, B. 13, 1605). — Flüssig. Siedep.: 103–104°. Durch Vitriolöl leicht polymerisirt. Es entsteht hierbei ein bei 245–247° siedender Kohlenwasserstoff $(C_5H_8)_x$, der sich im Vitriolöl, beim Erhitzen, mit fast schwarzer Farbe in Lösung nimmt auf Zusatz von Alkohol eine grüne Farbe an und lässt bald einen Niederschlag fallen.

Isopren. *Bildung.* Durch trockne Destillation von Kautschuk oder Guttapercha (MURBER, J. 1860, 495). — Siedep.: 37–38°; spec. Gew. = 0,6823 bei 20°. Wandelt bei Erhitzen auf 280° in Diisopren um (BOUCHARDAT, B. 24, 112).

Isopren $C_{10}H_{16}$. Flüssig; riecht nach Citronen. Siedep.: 176–181°; spec. Gew. bei 0°; = 0,853 bei 21°. Absorbirt lebhaft Sauerstoff an der Luft. Inaktiv.

$C_{10}H_{16}.HCl$. Flüssig. Siedep.: 145° bei 140 mm. — $C_{10}H_{16}.2HCl$. Wird neben dem Chlorid erhalten durch Einleiten von HCl in eine ätherische Lösung von Diisopren.

Isomorph mit Terpendihydrochlorid und wahrscheinlich damit identisch. Schmelzp.: 175–180° bei 150 mm.

Isopren steht augenscheinlich zum Terpentinöl $C_{10}H_{16}$ ($= 2C_5H_8$) in naher Be-

Die C_6H_{10} .

Diallyl $CH_2 : CH.CH_2.CH_2.CH : CH_2$. *Bildung.* Aus Jodallyl C_3H_5J und Natrium (LOT, LUCA, A. 100, 361); bei der trocknen Destillation des Quecksilberallyljodids J (LINNEMANN, A. 140, 380). $2Hg(C_3H_5)_2J = C_6H_{10} + HgJ_2 + Hg$. — *Darstellung* LINNEMANN oder durch Destillation von HgC_3H_5J mit Cyankaliumlösung. $2C_3H_5HgJ = C_6H_{10} + Hg(CN)_2 + 2KJ + Hg$ (OPPENHEIM, B. 4, 672). — Man übergießt fein zertheiltes Zinnatrium (2 Thle. Sn und 1 Thl. Na) in kleinen Antheilen mit Jodallyl, erhitzt mäßiger Reaction im Oelbade und rektificirt über Natrium (WÜRTZ, A. ch. [4] 3, 129). Jodallyl und Zink, unter Zusatz von wenig Ameisenester (SOROKIN, Z. 10, 396). — Flüssig riechende Flüssigkeit. Siedep.: 58–59,5°; spec. Gew. = 0,6872 bei 17° (BUFF, B. 1, 146). Giebt bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch (CrO_3 und Essigsäure) entsteht aber nicht bei der Oxydation durch verd. HNO_3 (SOROKIN). Mit neutralem Kaliumpermanganat entstehen Oxalsäure und Bernsteinsäure, neben etwas Essig. Mit angesäuertem Kaliumpermanganat wird nur Bernsteinsäure, neben etwas Essig, gebildet (SOROKIN, Z. 11, 377). — Conc. H_2SO_4 wirkt sehr heftig auf Diallyl ein. Wenn man dasselbe mit dem gleichen Volumen Paraffinöl (Siedep.: 55–60°) und giebt Schwefelsäure allmählich zu, so scheidet sich ein Oel ab, bestehend aus Hexylen- $H_{12}O$ (Siedep.: 93°) und polymerem Diallyl $(C_6H_{10})_x$: Siedep.: 205–215°; $n_D^{20} = 1,475$ – $1,485$ (JEKYLL, Z. 1871, 36).

Dibromid $C_6H_{10}Br_2$. Krystalle; Schmelzp.: 63° (S. 330).

Dijodid $C_6H_{10}J_2$. Krystalle (S. 331).

Dinitrit $C_6H_{10}(NO)_2$. *Darstellung.* In eine durch Eis und Kochsalz abgekühlte Lösung von Diallyl wird NO_2 eingetragen (HENRY, B. 2, 279). — Krystalle.

Dichlorid $C_6H_{10}.HCl$ (Siedep.: 130–140°); — $C_6H_{10}.2HCl$ (Siedep.: 170–180°)

Dijodid $C_6H_{10}.HJ$. (Siedep.: 165°); — $C_6H_{10}.2HJ$ (nicht unzersetzt flüchtig).

Oxydchlorid $C_6H_{10}(ClHO)_2$ (HENRY; siehe Hexylenglykol).

Dibromdiallyl $C_6H_8Br_2$. *Bildung*. Diallyltetrabromid wird mit festem destilliert (HENRY, *J. pr.* [2] 8, 57). — Flüssig; Siedep.: 210° ; spec. Gew. = 1,18°. Giebt mit Aetzkali Dipropargyl C_6H_6 . Verbindet sich mit Brom zu (Schmelzp.: $76-77^\circ$; S. 331).

Dipropargyltetrabromid $C_6H_6Br_4$. Siehe Dipropargyl.

2. **Hexoylen** $CH_3(CH_2)_3C:CH(?)$. *Bildung*. Aus Hexylenbromid und alkoh. Kali bei $140-160^\circ$. (Das Hexylen war aus Petroleumhexan dargestellt. CAVEN 135, 126). — Siedep.: $80-85^\circ$ ($76-80^\circ$ REBOUL, TRUCHOT, A. 144, 246); $sp = 0,71$ bei 13° . Verbindet sich mit Brom zu öligem $C_6H_{10}Br_2$ und $C_6H_{10}Br_4$.

3. Aus **Mannithexylen** $CH_3C:C(CH_2)_2CH_3(?)$. *Bildung*. Aus $C_6H_{11}Br$ u. alkoholisch. Kali bei $160-170^\circ$ (HECHT, B. 11, 1050). — Siedep.: $80-83^\circ$; $sp = 0,7494$ bei 0° , $= 0,7377$ bei 13° (gegen Wasser von 0°). Verändert sich bei Bewahren. Fällt nicht eine ammoniakalische Silberoxyd- oder Kupferoxydullösung. Bindet sich heftig mit Brom zu $C_6H_{10}Br_2$, während ein Tetrabromür $C_6H_{10}Br_4$ nass entsteht. Wird vom Chromsäuregemisch zu CO_2 , Essigsäure und Normalbutoxydirt.

4. Im **Benzol** (leichten Theeröl), das durch Destillation von Bogheadkohle bei Temperatur gewonnen wird (SCHORLEMMER, A. 139, 250). — Siedet gegen 80° ; η Brom $C_6H_{10}Br_4$ (Schmelzp.: 112° ; S. 331).

5. $(CH_3)_2C:CH.CH:CH_2(?)$. *Bildung*. Aus Dimethylallylcarbinolchlorid und alkoholisch. Kali (SAYTZEW, A. 185, 157). — Siedep.: 80° ; verbindet sich nass zu öligem $C_6H_{10}Br_4$.

6. Aus **Dimethylallylcarbinol** $(C_3H_5).C(CH_3)_2.OH$ und schwacher Schwefelsäure entstehen C_6H_{10} und $C_{12}H_{20}$ (SAYTZEW, NIKOLSKY, B. 11, 2152).

7. Durch Compression des **Leuchtgases**, welches bei der Destillation von etwas fettem Öl erhalten wird, lässt sich ein Hexin abscheiden, das bei $65-70^\circ$ Spec. Gew. = 0,7524 (COUERBE).

Chlorhexin C_6H_9Cl . *Bildung*. Durch Destillation von $C_6H_{10}Cl_2$ (aus Me und PCl_5) über Kalk. — Siedep.: 130° .

Chlordiallyl C_6H_9Cl . Entsteht, neben $C_6H_{10}Cl_2$, bei der Einwirkung von Allylacetone $CH_3.CO.CH_2(C_3H_5)$ (HENRY, J. 1878, 379). — Flüssig; Siedep.: 12° ; Gew. = 0,9197 bei $18,2^\circ$. Wird von Schwefelsäure zersetzt. Geht beim Erhitzen mit alkoholisch. Kali auf 100° in Diallylen C_6H_8 über. Verbindet sich mit $C_6H_9ClBr_4$.

Mannitotetrachlorhexin $C_6H_6Cl_4$. *Bildung*. Aus Mannit $C_6H_8(OH)_6$ (s. Dulcit und PCl_5).

6. Heptine C_7H_{12} .

1. **Oenanthylen** $CH_3(CH_2)_4C:CH$. *Bildung*. Aus Oenanthylenchlorid (S. 332) und alkoholisch. Kali bei 150° (LIMPRICHT). — Siedep.: $106-108^\circ$ (A. 142, 294). Giebt mit Brom flüssige Verbindungen $C_7H_{12}Br_2$ und $C_7H_{12}Br_4$, die ammoniakalische Silberlösung weiß und die Cu_2Cl_2 -Lösung gelb (BRUYLAN 409).

2. **Tetramethylallylen** $(CH_3)_2C:C:C(CH_3)_2$. *Bildung*. Aus $C_7H_{14}Cl_2$ (Isobutyl PCl_5 ; S. 332) und alkoholisch. Kali (HENRY, B. 8, 400). — Siedep.: 70° . Fällt die ammoniakalische Ag_2O - oder Cu_2O -Lösung.

Polyheptin $(C_7H_{12})_x$. *Bildung*. Beim Behandeln von Butyron (C_3H_7) mit P_2O_5 (TAWILDAROW, B. 9, 1442). — Siedep.: $200-250^\circ$.

$C_7H_{11}Cl$. Siehe Diallylcarbinol $C_7H_{11}(OH)$.

7. Octine C_8H_{14} .

1. **Caprylen** $CH_3(CH_2)_5C:CH$. *Bildung*. Aus Caprylenbromid (mit aus Methylhexylcarbinol bereitet) und alkoholisch. Kali bei 130° (RUBIEN, A. 142, 294). Siedep.: $133-134^\circ$. Verbindet sich mit Brom zu öligem $C_8H_{14}Br_4$. Letzteres anhaltend kochen mit alkoholisch. Kali das bei $203-205^\circ$ siedende Bromid.

2. **Conylen**. Aus Azoconydrin $C_8H_{16}N_2O$ (s. Coniin) und P_2O_5 (WERTHEIM 170). — Siedep.: 126° bei 738 mm; spec. Gew. = 0,76076 bei 15° . Verbindet sich mit alkoholischer Lösung, mit Brom zu $C_8H_{14}Br_2$ (S. 333).

3. **Tetrahydroisoxylol.** Siehe Xylol C_8H_{10} .

4. **Nonine** C_9H_{18} .

1. **Campholen.** *Bildung.* Aus Campholsäure $C_{10}H_{18}O_2$ und P_2O_5 (DELALANDE, A. 8, 49) bei der Destillation von campholsaurem Kalium mit Natronkalk (KACHLER, A. 9, 29). Siedep.: 135–137°.

2. **Aus Campher.** *Bildung.* Beim Erhitzen von Campher mit Jodwasserstoffsäure (Siedep.: 127°) auf 200° (WEYL, B. 1, 96). Siedep.: 135–140°. Nimmt direkt Brom auf.

5. **Decine** $C_{10}H_{18}$.

1. **Decenylen.** Aus (Petroleum-) Decylenbromid und alkoholischem Kali (REBOUL, RECHOT, A. 144, 248). Siedep.: 165°. Die Verbindungen $C_{10}H_{18}Br_2$ und $C_{10}H_{18}Br_4$ (S. 335) sind flüssig.

2. **Butylen.** *Bildung.* Aus Diamylenbromid $C_{10}H_{20}Br_2$ und alkoholischem Kali (KACHLER, A. 135, 344). Siedep.: 150°. Sein Bromid $C_{10}H_{18}Br_2$ zersetzt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur.

3. **Sebacin.** *Bildung.* Bei der Destillation von sebacinsaurem Calcium (PETERSEN, A. 10, 184). Krystallisirt aus Alkohol in kleinen Blättchen. Schmelzp.: 55°; Siedep.: 170°.

4. **Aus Allyldipropylcarbinol** und schwacher H_2SO_4 (SAYTZEW, NIKOLSKY, B. 11, 22).

5. **Camphin (?)**. *Bildung.* Bei der Destillation gleicher Theile Campher und Jod (LATSCH, J. pr. 25, 264). -- Siedep.: 167–170°; spec. Gew. = 0,827 bei 25°. Chlor und Brom wirken substituierend, daher ist dieser Kohlenwasserstoff offenbar zu den Additionsprodukten der aromatischen Verbindungen zu rechnen.

Beim Erhitzen von Campher mit Jodwasserstoffsäure (Siedep.: 127°) auf 200° entsteht wesentlich ein Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{18}$, wahrscheinlich identisch mit Camphin (WEYL, B. 1, 96). -- Flüssig; Siedep.: 163°. Verbindet sich direkt mit Brom. Liefert bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch Essigsäure, Uvitinsäure und noch zwei andere aromatische? Säuren.

6. **Aus Campher.** *Bildung.* Entsteht, neben Camphen $C_{10}H_{16}$, beim Behandeln einer Lösung von Borneolchlorid $C_{10}H_{17}Cl$ (aus Borneol und PCl_5) oder Campherchlorid $C_{10}H_{15}Cl_2$ (Schmelzp.: 155°) (aus Campher und PCl_5) in Benzol mit Natrium (KACHLER, SPITZER, A. 1, 589). -- Stearinartig; sublimirt schon bei gewöhnlicher Temperatur in farnkrautartigen Gebilden. Schmelzp.: 152° (?); Siedep.: 157–158° (?). Leicht löslich in Aether und Essigäther, weniger in Alkohol. Die Lösung in Essigäther ist inaktiv. Verbindet sich nicht mit Salzsäuregas (Trennung des Hydrocamphens vom Camphen). Sehr resistent gegen Oxydationsmittel (K., S.). Wird von rauchender Schwefelsäure bei 180° nicht angegriffen. Ist nach MONTGOLFIER (A. ch. [5] 19, 148) identisch mit dem Produkte der Einwirkung von Natrium auf salzsaures Terpentinöl (siehe Nr. 7).

7. **Hydrocamphen.** Aus Terpentinöl. *Bildung.* Entsteht, neben Camphen $C_{10}H_{16}$, in anderen Körpern bei der Einwirkung von Natrium auf festes, salzsaures Terpentinöl $H_{16}HCl$ (MONTGOLFIER, A. ch. [5] 19, 145). -- Krystallinisch; Schmelzp.: 120°; Siedep.: 163–164°. Wird von Salpetersäure, rauchender Schwefelsäure und Brom, in der Kälte, nicht angegriffen. Inaktiv; löslich in Alkohol und Aether. Zersetzt sich nur wenig beim Erhitzen durch ein glühendes Rohr.

Behandelt man rohes, flüssiges salzsaures Terpentinöl mit Natrium, so entsteht flüssiges Hydrocamphen, das bei 163° siedet. Spec. Gew. = 0,852 bei 19°. Riecht nach Citronenöl. Giebt mit rauchender Salpetersäure eine flüssige Nitroverbindung. Verbindet sich nicht mit HCl . Löst sich völlig in rauchender Schwefelsäure unter Bildung einer Sulfonsäure (MONTGOLFIER). -- $BaC_{10}H_{17}SO_4$. Harzartig; sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

8. **Terpendihydrür** $C_{10}H_{18}$. *Bildung.* Siehe Terpentetrahydrür $C_{10}H_{20}$ (BERTHELOT). Riecht stark lauchartig. Siedep.: 165°. Wird von Nitriolol nicht angegriffen. Löst sich in rauchender Schwefelsäure unter Bildung einer Sulfonsäure. Rauchende Salpetersäure bildet ein Nitroprodukt. Brom liefert ein krystallisirtes Pulver.

9. **Menthen.** *Bildung.* Aus Pfeffermünzcampher (Menthol) $C_{10}H_{18}O$ und H_2SO_4 oder (WALTER, A. 32, 289). Siedep.: 163°; spec. Gew. = 0,851 bei 21°. Mit Chlor

entsteht $C_{10}H_{13}Cl_5$. Verbindet sich mit Brom zu öligem $C_{10}H_{13}Br_4$ (S. 335), das dem Einfluss der Wärme und schließlich des Natriums in HBr und Cymol zerfällt (BECKETT, WRIGHT, *Bl.* 26, 86).

Dimenthen $C_{20}H_{36}$. *Bildung.* Aus Pfeffermünzcampher und conc. H_2SO_4 (GOLPIER, *Bl.* 31, 530). — Flüssig; Siedep.: 320° ; spec. Gew. = 0,894. Inaktiv. mit rauchender Schwefelsäure eine Sulfonsäure.

10. Decahydronaphtalin. Siehe Naphtalin.

10. Undecin $C_{11}H_{20}$.

Rutyliden. *Bildung.* Aus $C_{11}H_{22}Cl_2$ (aus Rautenöl und PCl_5) mit alkoholischer bei 130° (GIESECKE, *Z.* 1870, 431). — Siedep.: $198-202^\circ$; $210-215^\circ$ (BRUYLANTS, 413). Fällt die ammoniakalische Silberlösung weiß und die Cu_2Cl_2 -Lösung braun.

11. Dodecine $C_{12}H_{22}$.

1. Naphtol (?). *Vorkommen.* Im Steinöl von Amiano (PELLETIER, WALTER, *J.* 21, 473). — Siedep.: 190° .

2. Aus Diallyldihydrojodid $(C_3H_5)_2 \cdot 2HJ$ und Zinnnatrium (WÜRTZ, *Bl.* 2, 16). Siedep.: $190-200^\circ$.

3. Aus Anethol. *Bildung.* Beim Erhitzen von Anethol $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot C_2H_5$ mit wasserstoffsäure auf 260° (LANDOLPH, *B.* 9, 725). — Siedep.: $210-212^\circ$.

12. Benylen $C_{15}H_{28}$.

Bildung. Aus Triamylensbromid $C_{15}H_{30}Br_2$ und alkoholischem Kali bei 130° (BAUER, VERNON, *A.* 147, 252). — Siedep.: $223-228^\circ$; spec. Gew. = 0,9114 bei 0° . mit Brom: $C_{15}H_{28}Br_2$ (S. 336).

13. Cetylen $C_{16}H_{30}$.

Bildung. Aus Cetenbromid und alkoholischem Kali (CHYDENIUS, *A.* 143, 2). Schmilzt bei -25° ; Siedep.: $280-285^\circ$. Verbindet sich mit Brom zu $C_{16}H_{30}Br_2$ (S. 336).

14. Eikosylen $C_{20}H_{38}$.

Bildung. Der in Alkohol schwer lösliche Antheil des Braunkohlenparaffins (Schmelzpunkt 37°) geht beim Erhitzen mit PCl_5 auf 170° in ein Chlorid $C_{20}H_{40}Cl_2$ über, das bei Destillation im Vacuum in ein bei $225-230^\circ$ siedendes Chlorid $C_{20}H_{38}Cl_2$ übergeführt wird. Bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck zerfällt das Chlorid $C_{20}H_{38}Cl_2$ in HCl und Eikosylen (LIPPMANN, HAWLICZEK, *B.* 12, 69). — Flüssig; Siedep.: 314° ; spec. Gew. = 0,8181 bei 24° . Verbindet sich direkt mit Chlor und Brom.

Chlorid $C_{20}H_{38}Cl_2$. Hellgelbes Oel. Spec. Gew. 1,013 bei 24° .

Bromid $C_{20}H_{38}Br_2$. Gelbes Oel.

III. Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-4} .

Die Bromide $C_nH_{2n-2}Br_2$ oder $C_nH_{2n-3}Br$ verlieren bei der Einwirkung von alkoholischem Kali Bromwasserstoff und gehen in Carbüre C_nH_{2n-4} über. Diese nehmen bis zu 6 Atomen Brom auf. Enthalten sie die Gruppe $C:CH$, so geben sie bei der Einwirkung von ammoniakalischer Silber- und Kupferchloridlösung einen Niederschlag.

Isomer mit den ungesättigten Carbüren C_nH_{2n-4} sind die Terpene $C_{10}H_{16}$ (Terpinol u. s. w.). Dieselben werden als Additionsprodukte aromatischer Verbindungen in diesen abgehandelt.

1. Valylen $C_5H_6 = \begin{matrix} CH_3 \\ \diagup \\ CH_2 \end{matrix} C:C:CH$ oder $= CH_3 \cdot CH:CH \cdot C:CH$.

Bildung. Aus Valerylendibromid $C_5H_8Br_2$ (S. 328) und alkoholischer Kalilauge bei 130° (REBOUL, *A.* 135, 372). — Lauchartig riechende Flüssigkeit. Siedep.: 50° . Verbindet sich mit Brom zu krystallinischem Hexabromid $C_5H_6Br_6$ (S. 328). Giebt mit ammoniakalischer Cu_2Cl_2 -Lösung einen gelben Niederschlag von $(C_5H_5)_2Cu$, welcher bei der Einwirkung von Bromvalerylen C_5H_7Br auf die Kupferlösung entsteht. Mit verdünnter Salzsäure wird aus der Kupferverbindung das Valylen regeneriert. — Mit PCl_5 bildet einen weißen Niederschlag.

Hexone C_6H_{12} .

1. Hexon. *Bildung.* Durch Compression von Leuchtgas, das durch Glühen von Stein und Harzen gewonnen wird (COVERBE, *J. pr.* 18, 165). - Siedep.: 80 - 85°; spec. Gew. = 0,8022.

2 Im Steinöl von Amiano ist ein bei 85,5° siedender Kohlenwasserstoff C_6H_{12} enthalten (DUMAS, *A.* 6, 257).

3 Diallylen. *Bildung.* Aus Chlordiallyl C_6H_8Cl erhalten durch Einwirkung von Ca auf Allylacetone $(CH_3CO.CH_2.C_2H_5)$ und alkoholischem Kali bei 100° (HENRY, *J.* 18, 349). - Flüssig; Siedep.: 70°; spec. Gew. = 0,8579 bei 18,2°. Giebt mit ammoniakalischer Kupferlösung einen zeisigfarbenen Niederschlag $C_6H_8Cu.H_2O$, mit alkoholischer Silberlösung einen Niederschlag $C_6H_8Ag.C_2H_5O$ und mit wässriger Silberlösung einen Niederschlag $C_6H_8Ag.H_2O$. - Verbindet sich erst mit 4 Atomen Brom zu $C_6H_8Br_4$ und dann mit 6 Atomen zu $C_6H_8Br_6$ (S. 331).

Perbromhexon C_6Br_6 . *Bildung.* Aus secundärem Hexyljodür und überschüssigem Ca bei 130 - 140°. Erhitzt man höher - auf 220° - so wird Perbrombenzol C_6Br_6 und wenig CBr_4 gebildet (MERZ, WEITH, *B.* 11, 2217). - Lange, rhombische Prismen (CS₂ oder Benzol). Löst sich reichlich in siedendem Benzol, Eisessig, $CHCl_3$, CS₂, wenig in Alkohol oder Aether. Zerfällt bei 200°, ohne zu schmelzen, in Brom und Perbrombenzol C_6Br_6 . Wird von molekularem Silber bei 170° nicht angegriffen. Erhitzen mit alkoholischem Kali tritt Zerlegung, unter Verkohlung, ein.

Heptone C_7H_{14} .

1. Bildung. Aus Diallylcarbinolchlorid $C_7H_{14}Cl$ und alkoholischem Kali (SAYTZEW, *185*, 144). - Siedep.: 115°. Verbindet sich mit Brom zu öligem $C_7H_{14}Br_2$, das selbst starker Abkühlung nicht fest wird.

2. Hydrotoluol. Siehe Toluol C_7H_8 .

Octone C_8H_{16} .

1. Cantharen. *Bildung.* Beim Glühen von Cantharsäure $C_{10}H_{12}O_4$ mit CaO (PICCARD, *11*, 2122). - Flüssig; Siedep.: 134 - 135°. Riecht nach Terpentin und Campher. Oxydirt sich und verharzt sehr rasch an der Luft. Absorbirt in ätherischer Lösung Salzsäure.

2. Bromoocton $C_8H_{16}Br_2$. *Bildung.* Aus Caprylidentetrabromid $C_8H_{14}Br_4$ (S. 333) und alkoholischem Kali (RUBEN, *A.* 142, 300). - Siedep.: 203 - 205°.

Nonene C_9H_{18} .

1. Carpen. *Bildung.* Bei der Destillation von podocarpinsaurem Calcium (OUDE-BOON, *A.* 170, 252). - Siedep.: 155 - 157°. Absorbirt sehr begierig Sauerstoff an der Luft und verharzt. Giebt mit Brom öliges $C_9H_{18}Br_2$ und $C_9H_{18}Br_4$.

2. Dihydro-m-Aethyltoluol (?). *Bildung und Vorkommen.* Im thierischen Oele (WEDEL, CIAMICIAN, *B.* 13, 72). - Flüssig; Siedep.: 153,5° bei 748,7 mm. Riecht süßlich-ätherisch. Liefert bei der Oxydation mit HNO_3 oder mit Chromsäuregemisch Isophthalsäure.

3. Phorylchlorid $C_9H_{14}Cl$. *Bildung.* Aus Phoron und PCl_5 (s. Phoron).

Decene $C_{10}H_{18}$.

1. Aus Diamylen. *Bildung.* Rutylenbromid $C_{10}H_{16}Br_2$ wird mit alkoholischem Kali zerlegt (BAUER, VERNON, *A.* 151, 52). - Terpentintolartig riechende Flüssigkeit. Siedep.: 172°. Zieht begierig Sauerstoff an. Verbindet sich direkt mit Brom. Mit Salzsäure zerfällt die nicht unzersetzt bei 180 - 200° siedende Verbindung $(C_{10}H_{16})_2.HCl$.

2. Kohlenwasserstoffe $C_{10}H_{16}$ aus thierischem Oele. Im thierischen Oele finden sich zwei Kohlenwasserstoffe $C_{10}H_{16}$ (WEDEL, CIAMICIAN, *B.* 13, 73).

a) Hydro-m-Methylenol. Siedep.: 165,5° bei 748,8 mm. Liefert bei der Oxydation Isophthalsäure. Wird beim aufeinander folgenden Behandeln mit Brom und Anilin in $C_{10}H_{14}$ übergeführt. Inaktiv. Verbindet sich nicht mit HCl . Bildet kein Hydrat. Siedep.: 172,5° bei 748,5 mm. Liefert bei der Oxydation Isophthalsäure.

b) Octohydronaphtalin. Siehe Naphtalin $C_{10}H_8$.

Kohlenwasserstoffe $C_{11}H_{18}$.

1. Kohlenwasserstoffe aus thierischem Oele. Im thierischen Oele finden sich zwei Kohlenwasserstoffe $C_{11}H_{18}$ (WEDEL, CIAMICIAN, *B.* 13, 80).

a) Siedep.: 182°. Riecht schwach citronenölartig. Wird von Oxydationsmittel ganz verbrannt und liefert nur eine sehr kleine Menge Isophthalsäure. Verbindet sich nicht mit HCl.

b) Siedep.: 202—203°. Riecht äußerst schwach melissenartig. Wird bei der Oxidation total verbrannt.

2. **β -Paracoten** $C_{11}H_{18}$. *Vorkommen.* Im flüchtigen Oele aus Paracotorinde (HESSE, A. 199, 78). — Flüssig. Siedep.: 170—172°. Spec. Gew. = 0,8846 bei 15°. Drehungsvermögen $[\alpha]_D = -0,63^\circ$. Dampfdichte = 4,83 (ber. = 4,87). Absorbiert Salzsäuregas.

8. Dodecone $C_{12}H_{20}$.

1. Aus **Carbazolin**. *Bildung.* Carbazolin $C_{12}H_9N$ wird mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 300—360° erhitzt (GRAEBE, GLASER, A. 163, 357). — Siedep. 225°.

2. Aus **Aceton** (?). *Bildung.* Beim Behandeln von Mesitäther $C_{12}H_{20}O$ mit Natrium (BAEYER, A. 140, 301). — Siedep.: 170—180°.

3. **Dekahydrodiphenyl**. Siehe Diphenyl $C_{12}H_{10}$.

9. Quindecon $C_{15}H_{26}$.

Bildung. Aus Benylenbromid $C_{15}H_{28}Br_2$ und alkoholischem Kali (BAUER, V. A. 147, 255). — Siedep. 220°.

Wird das leichte Theeröl, welches durch Destillation von Cannelkohle bei 100° Temperatur (A. 125, 103) erhalten wird, mit concentrirter Schwefelsäure geschüttelt, dann destillirt, so gehen Carbüre C_nH_{2n+2} und Kohlenwasserstoffe der Benzolreihe über. Zurück bleibt ein Theer aus dem bei weiterem Erhitzen Carbüre C_nH_{2n-4} abdestilliren: $C_{12}H_{20}$ (Siedep.: 210°); $C_{14}H_{24}$ (Siedep.: 240°) und $C_{16}H_{28}$ (Siedep.: 280°) (LEMMER, A. 139, 244). Diese Kohlenwasserstoffe sind wahrscheinlich durch Polymerisation (bewirkt durch die Schwefelsäure) der Carbüre C_nH_{2n-2} entstanden. Sie addiren sich in der Kälte mit 2 Atomen Brom. Vom Chromsäuregemisch werden sie durch Essigsäure oxydirt. Concentrirte Salpetersäure erzeugt Nitrokörper.

IV. Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6} .

Von den ungesättigten 8werthigen Kohlenwasserstoffen ist bisher nur ein C₆, das Dipropargyl — bekannt. Die zahlreiche Reihe der isomeren aromatischen Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6} besitzt eine ganz andere Constitution. Diese Körper verhalten sich in vielfacher Hinsicht wieder wie Grenzkohlenwasserstoffe. Zwischen beide Reihen tritt nun noch eine dritte Reihe isomerer Kohlenwasserstoffe, gebildet durch Condensation von Terpene $C_{10}H_{16}$ ($C_{15}H_{24} = 1\frac{1}{2}C_{10}H_{16}$), durch Wasserstoffaddition an aromatische Kohlenwasserstoffe (Naphthalinhexahydrid $C_{20}H_{14}$), — und durch Wasseraustritt aus C₁₀arten. Die Constitution der Kohlenwasserstoffe dieser dritten Reihe ist noch unklar.

1. Dipropargyl $C_6H_6 = CH : C.CH_2.CH_2.C : CH$.

Bildung. Beim Destilliren von Diallyltetrabromid $(C_3H_5)_2Br_4$ mit überschüssigem festem Kali und Kochen des hierbei gebildeten Dibromdiallyls $(C_3H_4Br)_2$ mit alkoholischer Kali (HENRY, B. 6, 956). — Intensiv riechende Flüssigkeit. Siedep.: 85°. Spec. Gew. = 0,81 bei 18°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether u. s. w. Verbindet sich äußerst heftig mit Brom zu einem Tetrabromid. Fällt ammoniakalische Silber- und Kupferchlorürlösung.

$Cu_2.C_6H_4 + 2H_2O$. Amorpher, zeisiggelber Niederschlag. Verpufft im trockenen Zustand bei 100°. — $Ag_2.C_6H_4 + 2H_2O$. Weißer Niederschlag. Sehr explosiv.

Tetrabromid $C_6H_6Br_4$. Zähflüssige Flüssigkeit. Spec. Gew. = 2,4640 bei 9°. Leicht löslich in Alkohol. Nicht unzersetzt flüchtig.

Octobromid $C_6H_4Br_8$. *Bildung.* Aus dem Tetrabromid und Brom (HENRY, B. 21). — Triklone Prismen oder Tafeln (aus CS_2); Körner (aus Aether). Schmelzpunkt bis 141°.

2. Kohlenwasserstoffe $C_{15}H_{24}$.

Siehe polymere Derivate der Terpene $C_{10}H_{16}$.

Camphenhydrür $C_{10}H_{16}$.

Bildung. Entsteht in zwei Modifikationen beim Erhitzen von krystallisirtem, salz-
Terpentinöl $C_{10}H_{16} \cdot HCl$ mit Natrium (LETTS, B. 13. 793). Das zähflüssige Ge-
löst beider Kohlenwasserstoffe sondert, bei längerem Stehen, Krystalle der festen
Modifikation ab.

Starr- Dicamphenhydrür. Krystalle. Schmelz.: 94° . Siedep.: $321 - 323,6$. Sehr
hart. Wird von Chromsäuregemisch nur wenig angegriffen. Brom wirkt in der Kälte
nicht.

Flüssiges Dicamphenhydrür. MONTGOLFIER (A. ch. [5] 19, 150) erhielt aus
einem Terpentinöl und Natrium nur flüssiges Dicamphenhydrür. Er fand den Siede-
punkt $= 321^\circ$ (cor.); spec. Gew. $= 0,9574$ bei 19° . $[\alpha]_D^{20} = + 21,918$. Sehr leicht lös-
lich in Aether, Benzol; löslich in 5 Vol. absoluten Alkohols; fast unlöslich in Alkohol
und in Eisessig. Wird von Vitriolöl nicht verändert; kochende concentrirte
Schwefelsäure wirkt kaum ein.

V. Alkohole $C_nH_{2n}O$.

Ungesättigten Alkohole $C_nH_{2n}O$ zerfallen, ganz wie die gesättigten, in primäre,
sekundäre und tertiäre. Bis jetzt ist nur ein primärer Alkohol (Allylalkohol) bekannt.
Er zeigt in seinem Verhalten die größte Aehnlichkeit mit Weingeist. Die secun-
dären Alkohole entstehen durch Reduktion der ungesättigten Ketone $C_nH_{2n-2}O$ oder
entsprechenden Alkyljodüren $C_nH_{2n-1}J$ (Additionsprodukte der Haloidsäuren an
Ketone $C_nH_{2n-2}O$). — Tertiäre Alkohole erhält man aus Zinkalkylen und den
Halogenalkylen $C_nH_{2n-1}X$ oder leichter durch Behandeln eines Gemenges von Alkyl-
jodüren $C_nH_{2n-1}J$ und Keton $C_nH_{2n}O$ mit Zink (SAYTZEW). $C_3H_5J + (CH_3)_2CO + Zn$
 $\rightarrow (C_3H_5)_2C(OZnJ) + (CH_3)_2C(OZnJ) + H_2O = (CH_3)_2C(C_3H_5)COH + ZnO$

Ungesättigten Alkohole gehen direkte Verbindungen mit den Haloiden, Haloid-
wasser und $HClO$ ein. Die gleiche Eigenschaft kommt auch ihren sämtlichen Deri-
vaten zu.

Gesättigte Alkohole, in welchen das Hydroxyl an einem doppeltgebundenen Koh-
lenstoff hängt, existiren nicht im freien Zustande. Es tritt bei ihrer Bildung
sogleich sofort eine Umlagerung und Bildung von isomeren Aldehyden ein (ELTEKOW,
Z. 15). Aether solcher Alkohole können aber dargestellt werden, z. B. $CH_2:CH$
u. a.

Tertiären Alkohole $C_nH_{2n}O$ werden von $KMnO_4$ in der Weise oxydirt, dass
die doppelte Kohlenstoffbindung aufgelöst wird. Ein Theil des Kohlenstoffes trennt sich
ab und wird für sich oxydirt, während an den Rest zwei Atome Sauerstoff treten, und
eine Säure $C_nH_{2n}O_2$ entsteht. $(CH_3)_2C(OH)CH_2CH:CH_2 + O_2 = (CH_3)_2C$
 $CO_2H + CO_2 + H_2O$.

Vinylalkohol $C_2H_4O = CH_2:CH(OH)$.

Vinyljodäthylen C_2H_3J und Silberoxalat entsteht Vinyloxalat (?) $(C_2H_3O_2)_2$
(W. J. 1864, 483). — Aus Bromäthylen und Quecksilberacetat wird nur Aldehyd
erhalten.

Allyläthyläther $C_5H_{10}O = C_2H_5.OC_3H_7$. *Bildung.* Aus Monochloracetal C_2H_5Cl
und Natrium (WISLICEUS, A. 192, 106). — Siedep.: $35,5^\circ$. In Wasser wenig
löslich. Spec. Gew. $= 0,7625$ bei $14,5^\circ$ (gegen Wasser von $17,5^\circ$). Verbindet sich heftig
mit Jod zu Dichloräther. Ebenso wirkt Brom, während Jod, selbst in sehr gerin-
ger Menge angewandt, wesentlich polymere Verbindungen erzeugt. Verdünnte Schwefel-
säure wirkt lebhaft in Aldehyd und Alkohol. $C_2H_5.OC_3H_7 + H_2O = C_2H_5O + C_3H_7O$.

Trichlorvinyläthyläther $CH_2:CCl(OC_2H_5)$. *Bildung.* Aus Trichloräthan CH_2
Siedep.: $74,5^\circ$ — S. 107) und Natriumalkoholat bei 120° (GEUTHER, Z. 1871, 128).
Siedep.: $122 - 123^\circ$; spec. Gew. $= 1,02$ bei 22° .

Dichlorvinyläthyläther $CHCl:CCl(OC_2H_5)$. *Bildung.* Aus unsymmetrischem
Trichloräthan $CH_2ClCHCl_2$ und Natriumalkoholat (GEUTHER, BROCKHOFF, J. pr. [2]
aus Trichloräthylen C_2HCl_3 und alkoholischem Kali (PATERNO, OGIALORO, B.
Siedep.: $128,2^\circ$ (cor.); spec. Gew. $= 1,08$ bei 10° . Liefert mit überschüssigem
auf 180° erhitzt HCl , C_2H_5Cl und Glykolsäure. — Mit Natriumalkoholat wird
alkoholisches Natrium gebildet.

3. **Trichlorvinyläthyläther** (Trichloräthoxyläthylen) $\text{CCl}_2:\text{CCl}(\text{OC}_2\text{H}_5)$ *Bildung*. Aus Perchloräthylen und Natriumalkoholat bei $100-120^\circ$ (GEUTHER, *J.* 1864, 316); aus Tetrachloräther $\text{CCl}_3\text{CHCl}(\text{OC}_2\text{H}_5)$ (S. 139) und alkoholisch (PATERNO, PISATI, *J.* 1872, 303). — Siedep.: $154,8^\circ$ bei 755 mm; spec. Gew.: bei 0° , 1,2354 = bei $99,9^\circ$ (P., P.). Geht durch überschüssiges Natriumalkoholchloroessigsäureester und diäthylglyoxylsaures Natrium über (GEUTHER, BROCKI). Verbindet sich direkt mit Chlor oder Brom (BUSCH, *B.* 11, 446).

Der entsprechende Methyläther $\text{C}_2\text{Cl}_3\text{OCH}_3$ absorbiert an der Luft Sauerstoff und zerfällt dann unter Bildung von Oxalsäure (HENRY, *B.* 12, 1839).

4. **Perchlorvinyläther** (Chloroxethose) $\text{C}_2\text{Cl}_3\text{O} = (\text{CCl}_2:\text{CCl})_2\text{O}$. *Bildung*. Kochen von 16 Thln. Perchloräther $(\text{C}_2\text{Cl}_5)_2\text{O}$ mit einer Lösung von 50 Thln. 200 Thln. Weingeist (95%). — Flüssig; Siedep.: 210° ; spec. Gew. = 1,652 bei 0° ; bindet sich mit Chlor an der Sonne zu Perchloräther und ebenso mit Brom zu $\text{C}_2\text{Cl}_4\text{Br}_2$ (MALAGUTI, *A. Ch.* [3] 16, 19).

Vinylbasen. Trimethylvinylumhydrat (Neurin) $\text{C}_5\text{H}_{13}\text{NO} = \text{C}_2\text{H}_3\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$. *Bildung*. Beim Behandeln von Protagon mit Baryt (LIEBREICH, *B.* 2, 12); aus bromten Base $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br.N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$ beim Erhitzen mit Ag_2O (HOFMANN, *J.* 1858, 311). BAEYER, *A.* 140, 311).

Das Platindoppelsalz $(\text{C}_5\text{H}_{12}\text{NCl})_2\text{PtCl}_4$ bildet fünfseitige, über einander gestapelte gelbe Tafeln, die sich bald trüben und beim Wiederauflösen in das Platindoppelsalz neurins $(\text{C}_5\text{H}_{14}\text{NO.Cl})_2\text{PtCl}_4$ übergehen (LIEBREICH). — $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{NCl.AuCl}_3$. Gelbe Nadeln.

Vinyltriäthylphosphoniumhydrat $\text{C}_8\text{H}_{19}\text{PO} = \text{C}_2\text{H}_3\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{OH}$. *Bildung*. Acetat entsteht aus $\text{C}_2\text{H}_4\text{BrP}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Br}$, Silberacetat und H_2O bei 100° (HOFMANN, *A. Spl.* 1, 173). — Die freie Base bildet sich beim Erhitzen der gemischten Acetate $\text{C}_2\text{H}_4\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NH}_3(\text{HO})_2$. Auch beim Erhitzen von $\text{C}_2\text{H}_4\text{P}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_6(\text{HO})_2$ auf 200° (HOFMANN, *A. Spl.* 1, 338), der Oxäthylbase $(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3(\text{OH})$ oder des Bromids $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br.P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ [= $\text{C}_2\text{H}_3\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Br} + \text{HBr}$] scheint die Vinylbase gebildet zu werden. Aus $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Br}$ und Ag_2O entsteht fast ausschließlich die Aethoxylbase $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$. $(\text{C}_8\text{H}_{18}\text{P.Cl})_2\text{PtCl}_4$. Oktaeder.

Vinyltriäthylarsoniumhydrat $\text{C}_8\text{H}_{19}\text{AsO} = \text{C}_2\text{H}_3\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{OH}$. *Bildung*. Die freie Base entsteht glatt aus $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br.As}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Br}$ und überschüssigem Silberoxyd (HOFMANN, *A. Spl.* 1, 313).

$(\text{C}_8\text{H}_{18}\text{AsCl})_2\text{PtCl}_4$. In Wasser ziemlich leicht lösliche Oktaeder. — $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{AsCl}$. Gelber, krystallinischer, schwerlöslicher Niederschlag.

Andere Vinylbasen: Tetravinylammoniumhydrat (?) $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_3)_4\text{OH}$ tetraldin u. a., s. Acetaldehyd, S. 231.

2. Allylkalkohol $\text{C}_3\text{H}_6\text{O} = \text{CH}_2:\text{CH.CH}_2(\text{OH})$.

BERTHELOT, LUCA, *A. ch.* [3] 48, 286; CAHOURS, HOFMANN, *A.* 102, 285; *A.* 156, 129.

Vorkommen. Im rohen Holzgeiste (ARONHEIM, *B.* 7, 1381) zu 0,1—0,2% (KRÄMER, *B.* 7, 1492). — *Bildung*. Aus Dichlorhydrin $\text{C}_3\text{H}_6\text{Cl}_2\text{O}$ und Natrium (LOURENÇO, *A. ch.* [3] 67, 323) oder Natrium (HÜBNER, MÜLLER, *A.* 159, Kupfer und Jodkalium (SWARTS, *Z.* 1868, 259); aus Akrolein $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}$ mit Zinksäure (LINNEMANN, *A. Spl.* 3, 260). — Bei der Destillation von Glycerin mit Oxalsäure (TOLLENS). Es entsteht hierbei zunächst ameisen-saures Glycerin (formin), das bei der Destillation in CO_2 , H_2O und Allylkalkohol zerfällt. $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_4 + \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 = \text{C}_3\text{H}_5(\text{CHO}_2)(\text{HO})_2 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ und $\text{C}_3\text{H}_5(\text{CHO}_2)(\text{HO})_2 = \text{C}_3\text{H}_5\text{CHO} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$. — *Darstellung*. Man erhitzt 1 Thl. krystallisierte Oxalsäure (ist die gewöhnlich, alkalihaltig, so wird $\frac{1}{2}$ —1% Salmiak zugesetzt) mit 4 Thln. Glycerin auf $220-230^\circ$, zuletzt bis auf 260° . Das bei $195-260^\circ$ Uebergehende wird für sich fangen, rektifiziert, mit festem Kali erwärmt, destilliert und über BaO entwässert (TOLLENS, *A.* 159, 110). Siedep.: $96,6^\circ$ (cor.); spec. Gew. = 0,87063 bei 0° , = 0,8573 bei 15° ; Ausdehnungscoefficient: THORPE, *Soc.* 37, 210.

Wasserhaltiger Allylkalkohol siedet bei $90-100^\circ$. Riecht stechend. Mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar. Chromsäurelösung oxydirt zu Akrolein und Ameisensäure (RINNE, TOLLENS, *A.* 159, 110); mit verdünnter Salpetersäure entstehen Ameisensäure und Oxalsäure (KEKULÉ, RINNE, *B.* 6, 387). Natriumamalgam, sowie Zink und Kupfer sind ohne Wirkung. Mit Zink und Schwefelsäure entsteht eine geringe Menge Allylkalkohol (LINNEMANN, *B.* 7, 856). Beim Erhitzen mit festem Kali auf 150° wird Allylkalkohol gebildet, daneben Weingeist, Ameisensäure, Propionsäure u. s. w. (TOLLENS, *A.* 159, 92).

lylalkoholchlorid (Dichlorpropylalkohol $C_3H_5Cl_2O = CH_2ClCHClCH_2OH$, *u. s.*). Durch Einleiten von Chlor in Allylalkohol (TOLLENS, *J.* 156, 164; HÜBNER, *B.* 1, 159, 179). Aus Chlorallyl C_3H_5Cl und $CHHO$ (GEGERTER, *J.* 154, 247; 20; HENRY, *B.* 3, 352; 7, 114, vielleicht neben isomeren Dichlorhydrin. Siedep.: spec. Gew. = 1,3799 bei 0°, = 1,3681 bei 11,7°. Gibt mit Kali Epichlorhydrin O (MÜNSTER, TOLLENS, *Z.* 1871, 252). Wird von Salpetersäure zu β -Dichlorpropionoxydirt.

omid $C_3H_5BrO = CH_2BrCHBrCH_2OH$. *Bildung.* Aus Allylalkohol und Natrium *u. s.* (KUTLE, *J. Sp.* 1, 138; MARKOWNIKOW, *J.* 1864, 196). *Darstellung.* Man gießt umgekehrte und kalt gehaltene Glocke 180 g Allylalkohol und stellt darauf eine Schale mit 100 g Brom. Die Glocke wird zugedeckt. Das erhaltene Bromid wäscht man mit Wasser ab in einer Retorte auf das bis 250° erhitze Bromid Wasserdampf (TOLLENS, MÜNSTER, *Z.* 224). — Man lässt innerhalb 3–4 Stunden 60 g Brom gelöst in 300 g CS_2 in die kalte Lösung von 20 g Allylalkohol in 100 g CS_2 tropfen. Der Schwefelkohlenstoff wird abgetrennt und der Rückstand im Vacuum destilliert (MICHAEL, NOETON, *Ann.* 2, 18). — Siedep.: 41°. Bei der Oxydation mit Salpetersäure werden β -Dibrompropionsäure, Oxalaldehyd Tribromhydrin $C_3H_3Br_3$ gebildet. Mit Chlorameisenester und Natriumamalgam zum Kohlensäureester, CO_2 und C_3H_5 (KELLY, *B.* 11, 2221). $C_3H_5Br_2O + 2HCO_2Na \rightarrow 2NaCl + 2NaBr + (C_3H_5CO_2)_2 + CO_2 + C_3H_6$.

orobromid = Chlorbromhydrin (s. d.) C_3H_5ClBrO . *Bildung.* Aus Bromid $HClO$ (HENRY, *B.* 3, 352).

id C_3H_5JO . *Bildung.* Durch Eintragen einer Lösung von Jod in $CHCl_3$ in Lösung von Allylalkohol in $CHCl_3$ (HÜBNER, LAUMANN, *B.* 13, 369). — Lange Nadeln, die sich am Lichte und in der Wärme rasch braun färben. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol. Zerfällt durch Sodaauslösung in HJ und Jodallylalkohol.

eriodid C_3H_5ClJO . *Bildung.* Aus Allylalkohol und CaJ_2 (HENRY, *B.* 3, 354), oder durch Brom in das Chlorbromid über.

amid C_3H_5CNO . *Bildung.* Durch Einleiten von Cyan in Allylalkohol (TOLLENS, *Z.* 1871, 1046). — Siedep.: 100–101°. Zerfällt mit rauchender Salzsäure in NH_4Cl und Ammoniumallylsäureester und daneben in Chlorallyl C_3H_5Cl und Oxamid.

Die chloriger Säure verbindet sich Allylalkohol zu β -Glycerinchlorhydrin $CH_2ClCH(OH)CH_2OH$ (s. Glycerin).

glykohlchloral $C_3H_5O.CHOClO = C_3H_5OCH(OH)COOCH_2H$ (OXYALCOLO, *B.* 7, 186). — Nadeln; Schmelzpt.: 29,5°; Siedep.: 116°. Verbindet sich direkt mit Br_2 und $FeCl_3$ Chlorallylchloral $CCl_3CH(OH)COOCH_2H$. — Siedep.: 115°.

chlorid $C_3H_5Cl = CH_2:CHCH_2Cl$. *Bildung.* Aus Allyljodür und $HgCl_2$ oder $CaCl_2$ oder $CaCl$ und Alkohol bei 100° (OPPENHEIM, *J.* 149, 295). *Darstellung.* Man kocht $FeCl_3$ mit $FeCl$ (TOLLENS, *J.* 156, 154). — Siedep.: 40°; spec. Gew. = 0,9547 bei 15°. Siedep.: 41,5–41,7° bei 744 mm (BRILL, *J.* 150, 179). Verbindet sich mit $CaCl_2$ Propylchlorid; mit rauchender Bromwasserstoffsäure zu normalem Chloroallyl $CH_2ClCH_2CH_2Br$, neben wenig der isomeren Verbindung $CH_2ClCHBrCH_2H$. — Jodwasserstoff erzeugt Isopropyljodür. — Mit $HClO$ entsteht Allylalkohol C_3H_5O . — Erwärmt man Chlorallyl mit concentrirter Schwefelsäure, so entsteht Propylchlorid. Giebt man hierauf 8–10 Vol. H_2O hinzu und destillirt, so erhält man Chlorhydrin $C_3H_5Cl(OH)$ über (OPPENHEIM, *J.* *Sp.* 6, 155). — Chlorallyl reagirt mit Brom zu C_3H_5ClBr (Siedep. 195°) (S. 32°).

ibromid $C_3H_5Br = CH_2:CHCH_2Br$ (TOLLENS, *J.* 156, 152). *Darstellung.* Man kocht mit H_2SO_4 , welche mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt ist, erhitzt und Alkohol zutropfen (GROSHEENTZ, *B.* 10, 98). — Siedep.: 70–71° bei 754 mm; spec. Gew. = 0,94 bei 0°, = 1,136 bei 15°. Verbindet sich mit HBr zu Propylbromid und Chlorbromid, mit $CHHO$ zu C_3H_5ClBrO ; mit Brom zu Tribromhydrin $C_3H_3Br_3$; mit CH_2ClBr .

yljodid $CH_2:CHCH_2J$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von PJ_5 auf Glycerin (s. d.) (LECA, *J. chem.*, 44, 267). *Darstellung.* Man bringt 200 g PJ_5 Jod und 200 g entwässertes Glycerin in eine Retorte, verdrängt die Luft durch CO_2 (KANSO-SCHWITZW, *J.* 185, 194) und fügt allmählich 300 g weissen Phosphor hinzu (WAGNER, *J.* 185, 194).

Man destillirt im CO_2 -Strome ab. Dem Jodallyl ist nicht etwas Isopropyljodid beigemengt, es davon zu befreien, lost man es in Alkohol und schüttelt mit Quecksilber. Es kocht bei 100–110° H_2O ab, das man aus Alkohol umkrystallisirt und dann Destillation mit der theoretischen Menge Jod zerlegt (LENNEMANN, *J. Sp.* 1, 241). — 160 Thle. werden mit 254 g Jod und 20 g rothen Phosphor gemischt und nach 24 Stunden im CO_2 -Strome destillirt (TOLLENS, HESSINGER, *J.* 156, 156). — Siedep.: 101,5 bis

120° bei 734 mm; spec. Gew. = 1,848 bei 12°. Geht beim Erhitzen mit conc. Isopropyljodür über. Verbindet sich direkt mit Quecksilber. Mit Chlorjod $\text{C}_3\text{H}_5\text{ClJ}_2$. Brom bildet Tribromhydrin. — Beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von Jodallyl mit Zink und Salzsäure entweicht Propylen. Zerfällt bei längerem Erhitzen mit 20 Thln. Wasser glatt in HJ und Allylakohol (NIEDERIST, A. 196, 350).

Allylnitrat $\text{C}_3\text{H}_5\text{NO}_3$. *Bildung.* Aus $\text{C}_3\text{H}_5\text{Br}$ und AgNO_3 (HENRY, B. 5, 455). — Siedep.: 106°; spec. Gew. = 1,09 bei 10°.

Allylnitrit (?) (BRACKEBUSCH, B. 7, 225; R. SCHIFF, B. 7, 1141).

Allylnitroäthan $\text{C}_5\text{H}_9\text{NO}_2 = \text{CH}_3\text{CH}(\text{NO}_2)\text{C}_3\text{H}_5$. *Bildung.* Aus Jodallylalkohol und Kaliumnitroäthan (GAL, J. 1873, 333). — Nicht unzersetzt flüchtig. Giebt mit Zink und Salzsäure ein bei 85° siedendes Amin ($\text{C}_5\text{H}_9\text{NH}_2$).

Allylschwefelsäure $\text{C}_3\text{H}_5\text{SO}_4\text{H}$ (CAHOURS, HOFMANN). — Das Bariumsalz $\text{Ba}(\text{C}_3\text{H}_5\text{SO}_4)_2$ krystallisirt.

Allylsulfonsäure $\text{C}_3\text{H}_5\text{SO}_3\text{H}$ (RAD, A. 161, 218). Beim Kochen von Jodallyl mit einer concentrirten Kaliumsulfatlösung entstehen Doppelsalze von Allylsulfonsäure mit Kalium. — Allylalkohol verbindet sich beim Kochen mit KHSO_3 -Lösung zu oxypropionsäurem Kalium. $\text{C}_3\text{H}_6\text{O} + \text{KHSO}_3 = \text{CH}_3\text{CH}(\text{SO}_3\text{K})\text{CH}_2\text{OH}$. (S. 181.)

Borsäureallyläther $(\text{C}_3\text{H}_5)_3\text{BO}_3$ (COUNCLER, J. pr. [2] 18, 376). *Bildung.* Erhitzen von 1 Thl. B_2O_3 mit 3—4 Thln. Allylalkohol auf 130°. — Siedep.: 166°. Nimmt (in CCl_4 gelöst) direkt 6 Atome Brom auf. Die Verbindung $(\text{C}_3\text{H}_5\text{Br})_6\text{B}$ dickflüssig, zersetzt sich bei 120° und zerfällt mit Wasser in Borsäure und Dibromallylalkohol $(\text{C}_3\text{H}_5\text{Br}_2)\text{OH}$. — Aus Allylborat und Zinkäthyl entsteht Borglyceryl (unreines Boräthyl?) (COUNCLER).

Ameisensaures Allyl $\text{CHO}_2\text{C}_3\text{H}_5$. Wird als Nebenprodukt bei der Darstellung von Ameisensäure (aus Glycerin und Oxalsäure) erhalten, wenn das Gemenge erhitzt wird (TOLLENS, Z. 1866, 518; 1868, 441). — Siedep.: 82—83°; spec. Gew. = 0,9322 bei 17,5°. Riecht scharf senfartig.

Cyanameisensaures Allyl $\text{CN.CO}_2\text{C}_3\text{H}_5$. *Bildung.* Aus Allylalkohol und rauchender Salzsäure in der Kälte (WAGNER, TOLLENS, B. 5, 1045). — Siedep.: 105°. Zerfällt durch überschüssige Salzsäure in Oxamid und Chlorallyl.

Essigsaures Allyl $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{C}_3\text{H}_5$. Siedep.: 98—100° (H., C.); 105° (ZININ, Z. 1861, 361); 103—104° bei 733,9 mm (BRÜHL, A. 200, 179).

α -Dichlorpropionsaures Allyl $\text{CH}_3\text{CCl}_2\text{CO}_2\text{C}_3\text{H}_5$. Siedep.: 176—178° (BERTHELOT, OTTO, B. 9, 1878).

$\alpha\beta$ -Dibrompropionsaures Allyl $\text{CH}_2\text{Br.CHBr.CO}_2\text{C}_3\text{H}_5$. Siedep.: 215—216° bei 746,5 mm; spec. Gew. = 1,843 bei 0°, = 1,818 bei 20° (MÜNSTER, TOLLENS, A. 161, 218).

Buttersaures Allyl $\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2\text{C}_3\text{H}_5$. Siedep.: 140° (C., H.); 145° (BERTHELOT, OTTO, B. 9, 1878).

Isovaleriansaures Allyl $(\text{CH}_3)_2\text{CH.CH}_2\text{CO}_2\text{C}_3\text{H}_5$. Siedep.: 162° (H., C.).

Allyläther $(\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{O}$. *Bildung.* Aus $\text{C}_3\text{H}_5\text{J}$ und Natriumalkoholat (H., C. 1861, 361). — Siedep.: 82° (C., H.); 85—87° (B., L.).

Metaceton $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$ ist vielleicht identisch mit Allyläther. Es entsteht bei der Destillation von (1 Thl.) Zucker (Stärke oder Gummi) mit (3 Thln.) CaO (FRÉMY, Z. 1856, 278; GOTTLIEB, A. 52, 127). — Siedep.: 84°. In Wasser unlöslich. Wird von Salzsäure zu Essig- und Propionsäure oxydirt. — Mit P_2O_5 entsteht Phoron $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}$ (BODART, J. 1856, 455). Verbindet sich nicht mit Natriumdisulfit. Wird durch HBr verharzt (BENEDIKT, A. 162, 303).

Methylallyläther $\text{CH}_3\text{OC}_3\text{H}_5$ (HENRY, B. 5, 455). Siedep.: 46°; spec. Gew. = 0,77 bei 11°. Verbindet sich mit Brom zu Methyltribromhydrin $\text{CH}_2\text{Br.CHBr.CH}_2\text{Br}$ (Siedep.: 185°). Mit Chlorjod entsteht bei 195—196° siedendes Methylchlorhydrin $\text{C}_3\text{H}_5\text{ClJ.OCH}_3$ (SILVA, B. 8, 1469).

Aethylallyläther $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_3\text{H}_5$. Siedep.: 62,5° (B., L.); 64° (H., C.); 66—67° bei 742,9 mm (BRÜHL, A. 200, 178). Wird von Natriumamalgam nicht angegriffen (HEIM, Z. 1866, 573). — Concentrirte Jodwasserstoffsäure spaltet in $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ und Allylalkohol. Zerfällt beim Erhitzen mit 2procentiger Schwefelsäure zum größten Theil in Wasser und Allylalkohol (ELTEKOW). Verbindet sich mit Chlor zu Aethyldichlorhydrin $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}_2\text{OC}_3\text{H}_5$ (Siedep.: 165°) und mit Brom zu Aethyldibromhydrin $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}_2\text{OC}_3\text{H}_5$ (Siedep.: 193—195°). Das Letztere wird durch Natriumamalgam wieder in Aethylallyläther übergeführt (MARKOWNIKOW, Z. 1865, 554). Mit HClO entsteht Aethylhypochlorhydrin $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl(OH).OC}_3\text{H}_5$ (Siedep.: 230° HENRY, J. 1872, 331).

Allylisoamyläther $\text{C}_3\text{H}_5\text{O.C}_5\text{H}_{11}$. Siedep.: 120° (B., L.).

Allylmercaptan C_3H_7SH . Siedep.: 90° (H., C.).

Allylsulfid (Knoblauchöl) C_3H_7S . *Vorkommen.* Im Knoblauch (*Allium sativum*) in den Blättern von *Alliaria officinalis*, und mit Senföl gemengt im Kraut und Samen von *Thlaspi arvense* (WERTHEIM, J. 51, 289; 55, 297); im Kraut und Samen von *Bursa-pastoris*, im Samen von *Capsella Bursa-Pastoris* u. a. (PIESS, J. 58, 36). Das Knoblauchöl scheint in den Pflanzen meist infolge eines Gährungsprocesses aus einer com-
 plicirten Substanz zu entstehen, etwa wie das Senföl aus myronsaurem Kalium. Die Samen von *Thlaspi arvense* z. B. sind geruchlos. Erhitzt man sie vor der Destillation mit Wasser auf 100° , oder behandelt man sie mit Weingeist, so geht kein Oel über. Verschiedene Cruciferen (Samen von *Brassica napus*, *Cochlearia draba*, *Lepidium*-Arten (Kresse), *Erucis* (*Raphanus sativus*)) liefern schwefelhaltige Oele (PIESS). Das Oel der *Asa foetida* erhält sich ganz wie Knoblauchöl. Wird die Quecksilberverbindung desselben mit Rhodankalium destillirt, so geht Senföl über (HLASWERTZ, J. 71, 23). *Bildung.* Aus Senföl (Schwefelcyanallyl) und K.S. bei 100° (WERTHEIM); aus Jodallyl und K.S. (HOFMANN, CAHOUBS). Siedep.: 140° . Riecht stark nach Knoblauch. In Wasser wenig löslich. $2AgNO_3.C_3H_7S$. Fällt beim Mischen von Schwefelallyl mit alkoholischem Silber-
 nitrat nieder. Leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem Weingeist, reichlicher im heißen und
 löst sich in Nadeln krystallisirend. Ammoniak scheidet daraus Schwefelallyl ab (LUDWIG, J. 139, 13). Auch mit PCl_5 , alkoholischer Sublimatlösung u. s. w. liefert das Knoblauchöl Nieder-
 schläge.

Triallylsulfidjodid $SiC_3H_7J_2$. *Bildung.* Aus Schwefelallyl und CH_3J (CAHOUBS, 1845, 18.).

Allyltrisulfid $(C_3H_7S)_3$. *Bildung.* Durch Schütteln eines Gemenges von 1 Thl. und 2 Thln. Jodäthyl mit Natriumamalgam (LÖWIG, SCHOLTZ, J. 1860, 397). Gelbe, ungenügend riechende Flüssigkeit. Siedep.: 188° ; spec. Gew. = 1.012 bei 15° . Unlöslich in Wasser. In allen Verhältnissen mit Alkohol mischbar. Giebt mit alkoholischem Sublimat einen weissen Niederschlag $C_3H_7S_3.6HgCl_2$.

Quecksilberallyljodür HgC_3H_7J . *Bildung.* Aus Jodallyl und Quecksilber (ZINNE, 1861, 363), namentlich wenn dem Jodallyl ein gleiches Volumen Alkohol zugesetzt (WERTHEIM, B. 1, 670) oder das Quecksilber vorher mit etwas Jod geschüttelt wird (ZINNEMANN, J. 110, 180). Schuppen; färbt sich auch im Dunkeln rasch gelb. Schmelzp.: 135° , zersetzt sich wenige Grade höher. Schwer in kaltem Alkohol löslich, fast gar nicht in Wasser. 100 Thle. CS₂ lösen bei 10° 18.7 Thle. Bildet mit HJ Äthylen und HgJ_2 . Jod erzeugt Jodallyl: $HgC_3H_7J + J_2 = C_3H_7J + HgJ_2$ (ZINNEMANN, J. Spl. 3, 262). Die Einwirkung von Zinkäthyl erfolgt nach der Gleichung: $C_3H_7J + ZnC_3H_7 = (C_3H_7)_2 + HgC_3H_7 + ZnJ_2 + Hg$. Ebenso wirkt KCy . Salze fällen alles Jod als Jodsilber unter Bildung von Quecksilberallylsalzen. Mit H_2O erhält man eine syrupartige, stark alkalische Masse $[HgC_3H_7.OH]_2$, die mit Säuren bildet.

Allylamin $C_3H_7NH_2$. *Bildung.* Aus cyansaurem Allyl und Kali oder Jodallyl NH_2 (H., C.); aus Senföl (Schwefelcyanallyl) mit Zink und Salzsäure (OUSER, J. 183, 8) aus Senföl und dem gleichen Volumen concentrirter Schwefelsäure (Darstellung von Allylamin: HOFMANN, B. 1, 182; ZINNE, J. 168, 262). Siedep.: 38° ; spec. Gew. = 0.864 bei 15° . Riecht penetrant ammoniakalisch, zum Niesen und Weinen reizend. Mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar. Starke Base. $C_3H_7NHCl.PbCl_2$ gelbe, monoklinometrische Tafeln.

Dibrompropylamin $C_3H_7Br_2NH_2$. Salzsäures Allylamin verbindet sich direkt mit Br_2 zu $C_3H_7Br_2NH_2.HCl$. Nadeln. Das Platindoppelsalz $C_3H_7Br_2NHCl.PbCl_2$ gelbe Tafeln. Die freie Base $C_3H_7Br_2NH_2$ ist ein Oel, das sich beim Erhitzen mit Schwefelsäure in ein Harz zersetzt (HENRY, B. 8, 299).

Chlorjodpropylamin $C_3H_7ClJNH_2$ entsteht aus salzsäurem Allylamin und CH_3I . Salzsäures Salz ist harzartig. $C_3H_7ClJNHCl.PbCl_2$ gelbe Tafeln (HENRY, B. 8, 299).

Triallylamin $C_3H_7N + C_3H_7N$. *Bildung.* Bei der Destillation von Tetraallylamin C_4H_9N . Aus Chlorallyl und alkoholischem Cyankalium in der Kälte (PINNER, B. 264). *Darstellung.* Man destillirt Tetraallylamin (aus CH_3I und CH_3NH_2 dargestellt) mit geschmolzenem Arztkali (GROSMANZ, B. 11, 297). Flüssig, sehr ungenügend riechend. Leichter als Wasser. Wird aus der wässrigen Lösung durch KHO gefällt. Siedep.: 170° – 151° (PINNER). $C_3H_7N.HCl$ (PINNER); $C_3H_7N.HCl.PbCl_2$ H.C.

Tetraallylumbromid $N(C_3H_7)_4Br$. *Darstellung.* Beim Erhitzen von Allylamin mit alkoholischer Lösung von Bromallyl. Das Produkt wird durch Umkrystallisiren aus CH_2Cl_2

luten Alkohol, unter Zusatz von etwas Aether, gereinigt (GROSHEINTZ). — Kleine Krystalle, löslich in Wasser und Alkohol, wenig löslich in Aether.

Tetrallyljodür $N(C_3H_5)_4J$ ist das Hauptprodukt der Einwirkung von N. Jodallyl, sogar bei gewöhnlicher Temperatur. — Krystalle, unlöslich in concentrirter Lauge. Durch Ag_2O wird daraus die freie Base als stark kaustische Flüssigkeit erhalten, die bei der Destillation in H_2O und flüssiges Triallylamin zerfällt.

Aethylallylamin $C_5H_{11}N = (C_2H_5)(C_3H_5)NH$ (RINNE, A. 168, 261). *Bildung.* Allylamin und Jodäthyl bei 100° . — Siedep.: 84° , mit Wasser in jedem Verhältnisse mischbar. Giebt bei $400-500^\circ$ über Bleiglätte geleitet viel CO_2, NH_3 , Pyrrol und etwas Aceton (?) (KOENIGS, B. 12, 2344). — $C_5H_{11}N.HCl$. Blättchen, in Wasser sehr leicht löslich, schwieriger in Alkohol. — $(C_5H_{11}N.HCl)_2.PtCl_4$. Rothe monokline Prismen, in Wasser leicht löslich. — $(C_5H_{11}N)_2.H_2SO_4$. In Wasser äußerst lösliche Tafeln.

Eine isomere Base ist das α -Allyläthylamin $CH_3.CH(C_3H_5).NH_2$, welches durch Reduktion von Allylnitroäthan (S. 350) mit Zink und Salzsäure entsteht. — Siedep.: 70° . Auch das Piperidin ist isomer mit Aethylallylamin.

Diäthylallylamin $C_7H_{15}N = (C_2H_5)_2(C_3H_5)N$. Entsteht, neben Aethylallylamin, bei der Einwirkung von Jodäthyl auf Allylamin (RINNE). — Siedep.: $100-103^\circ$; in 20 Vol. Wasser bei 18° . Die Lösung trübt sich beim Erwärmen.

$C_7H_{15}N.HCl$. Sehr leicht lösliche Krystalle.

Dimonochlorallylamin $C_6H_9Cl_2N = (CH_2:CCl.CH_2)_2NH$ (?) (ENGLER, A. 144, 72). *Bildung.* Aus Trichlorhydrin $C_3H_5Cl_3$ und 7–8 Vol. alkoholischem Ammoniak bei 140° (ENGLER, A. 144, 72). — Schweres Oel, in Wasser wenig löslich. Siedep.: 194° nicht ohne Zersetzung. Seine Salze sind zerfließlich. — $(C_6H_9Cl_2N.HCl)_2.PtCl_4$. Nadeln, in Wasser leicht löslich, weniger in Alkohol, unlöslich in Aether.

Aethyldimonochlorallylamin $C_8H_{13}Cl_2N = (C_2H_5)(C_3H_4Cl)_2N$. *Bildung.* Aus Aethylallylamin und C_2H_5J bei 100° (ENGLER). — Siedet über 200° nicht ohne Zersetzung. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol. Bildet zerfließliche Salze.

Didichlorallylamin $C_6H_7Cl_4N = (CHCl:CCl.CH_2)_2NH$ (FITTIG, PFEFFER, A. 144, 72). *Bildung.* Aus α -Tetrachlorglycid $C_3H_4Cl_4$ (S. 317) und alkoholischem Ammoniak bei 140° . — Nicht unzersetzt siedende Flüssigkeit, mit Wasserdämpfen flüchtig. In Wasser leicht löslich. Reagirt stark alkalisch. — $C_6H_7Cl_4N.HCl$. Nadeln, in Wasser und absolutem Alkohol leicht löslich. — $C_6H_7Cl_4N.C_2H_5O_4$. Blättchen, in siedendem Wasser sehr schwer löslich, wenig löslich in kaltem Alkohol, mehr in heissem.

Dimonobromallylamin $C_6H_9NBr_2 = (C_3H_4Br)_2NH$. *Bildung.* Aus Tribromhydrin und alkoholischem Ammoniak bei 100° (SIMPSON, A. ch. [3] 56, 129); aus Epichlorhydrin $C_3H_4Br_2$ und alkoholischem NH_3 bei 100° (REBOUL, A. Spl. 1, 232). — N. zersetzt siedendes Oel, in Wasser sehr wenig löslich, sehr leicht in Alkohol. Geht bei anhaltendem Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 250° in Pikolin C_6H_7 über (BAEYER, A. 155, 290). Aus dem salzsauren Salz fällt $AgNO_3$ bromfreies Aethylallylamin. — $(C_6H_9Br_2N.HCl)_2.PtCl_4$. Orangegelber Niederschlag.

Aethyldimonobromallylamin $C_8H_{13}NBr_2 = (C_2H_5)(C_3H_4Br)_2N$. *Bildung.* Aus Dimonobromallylamin und C_2H_5J (SIMPSON). — In Wasser unlösliches Oel.

Triäthylallylphosphoniumjodür $(C_3H_5)(C_2H_5)_3PJ$. *Bildung.* Aus Triäthylphosphin und C_3H_5J (HOFMANN, A. Spl. 1, 52). — Nadeln. — Das Sulfat krystallisirt, das Platindoppelsalz krystallisirt oktaëdrisch.

α -Chlorallylalkohol $C_3H_5ClO = CH_2:CCl.CH_2.OH$. Der Essigsäureester $C_5H_9O_2$ entsteht aus α -Epidichlorhydrin $C_3H_4Cl_2$ und Kaliumacetat (HENRY, B. 18, 145). — Siedep.: $140-145^\circ$.

α -Aethylchlorallyläther $C_5H_9ClO = CH_2:CCl.CH_2.OC_2H_5$. *Bildung.* Aus α -Epidichlorhydrin und alkoholischem Kali (FRIEDEL, SILVA, J. 1872, 323); aus Aethylallylhydrin (Additionsprodukt von Chlor an Aethylallyläther S. 350) und Kali (HENRY, B. 18, 145). — Siedep.: 110° ; spec. Gew. = 1,011 bei 0° , = 0,995 bei $21,5^\circ$.

β -Chlorallylalkohol $CHCl:CH.CH_2.OH$. Der Essigsäureester $C_5H_9O_2$ (Siedep.: $156-159^\circ$) entsteht aus β -Epidichlorhydrin (S. 318) und alkoholischem Kaliumacetat (MARTYNOW, B. 8, 1318).

β -Aethylchlorallyläther $C_5H_9ClO = CHCl:CH.CH_2.OC_2H_5$. *Bildung.* Aus β -Epidichlorhydrin und alkoholischem Kali, neben etwas Aethylpropargyläther $C_2H_5.OC_3H_3$ (FRIEDEL, J. 1872, 324). — Siedep.: $120-125^\circ$; spec. Gew. = 1,021 bei 0° , = 0,994 bei 25° . Reagirt sich mit Brom zu $C_5H_9ClBr_2.OC_2H_5$ (Siedep.: 220°).

Mit den Chlorallylalkoholen isomer ist das Epichlorhydrin (s. d.).

Akroleinchloräthyl $C_3H_5ClO = CH_2:CH.CHCl.OC_2H_5$. Siehe S. 360.

α -Bromallylalkohol $C_3H_5BrO = CH_2:CBr.CH_2.OH$. Der Methyläther $C_3H_5Br.OH$ entsteht aus Methylidibromhydrin (aus Methylallyläther und Brom. S. 350) und festem Natron, neben Methylpropargyläther (HENRY, B. 5, 455). Siedep.: 115–116°; spec. Gew. = 1,35 bei 10°.

α -Aethylbromallyläther $C_5H_9Br.OC_2H_5$. *Bildung.* Aus Aethyldibromhydrin und Natron (HENRY, B. 5, 188). — Siedep.: 130–135°; spec. Gew. = 1,26 bei 12°.

β -Bromallylalkohol $CHBr:CH.CH_2.OH$. *Bildung.* Aus dem Acetat $C_3H_5Br.H_2O_2$ und festem Natron (HENRY, B. 5, 453). — Siedep.: 155°; spec. Gew. = 1,6 bei 10°. Giebt mit $PbCl_2$ β -Bromallylchlorid C_3H_5BrCl (S. 322) und mit Aetzkali Propargylalkohol C_3H_3O .

Salpetersaures β -Bromallyl $C_3H_5Br.NO_2$. *Bildung.* Aus β -Epidibromhydrin und salpetersaurem $AgNO_3$. — Siedep.: 140–150°; spec. Gew. = 1,5 bei 13°.

Essigsäures β -Bromallyl $C_3H_5Br.C_2H_3O_2$. *Bildung.* Aus β -Epidibromhydrin und salpetersaurem Kaliumacetat. — Siedep.: 163–164°; spec. Gew. = 1,57 bei 12°.

β -Bromallyläther $(C_3H_5Br)_2O$. *Bildung.* Ist das Hauptprodukt der Einwirkung festem Kali auf β -Bromallylalkohol, neben Propargylalkohol (HENRY, B. 6, 729). — Siedep.: 212–215°; spec. Gew. = 1,7 bei 17°.

Aethyldibromallyläther $C_5H_9Br_2.OC_2H_5 = CHBr:CBr.CH_2.OC_2H_5$. *Bildung.* Propargyläthyläther und Brom (LIEBERMANN, KRETSCHMER, J. 158, 234).

Jodallylalkohol C_3H_5JO . *Bildung.* Durch Erwärmen von Allylalkoholjodid $C_3H_5JO_2$ mit Sodalösung (HÜBNER, LELLMANN, B. 13, 464). Nadeln; Schmelzp.: 10°. Wenig flüchtig mit Wasserdämpfen.

Aethyltrijodallyläther $C_5H_9J_3.OC_2H_5 = C_2H_4J_2.CH_2.OC_2H_5$. *Bildung.* Aus Aethylpropargyläthersilber und ätherischer Jodlösung (LIEBERMANN, J. 135, 285). — Oel.

Aethyldibromjodallyläther $C_5H_9JBr_2.OC_2H_5 = C_2H_4JBr.CBr.CH_2.OC_2H_5$. *Bildung.* Aethyljodpropargyläther und Brom (LIEBERMANN, J. 135, 286). — Gelbes Oel.

Alkohole C_4H_8O .

Crotylalkohol (Crotonylalkohol) $CH_3.CH=CH.CH_2.OH$. *Bildung.* Entsteht, neben Butylalkohol und Butyraldehyd, beim Behandeln von Crotonaldehyd C_4H_6O oder Butyral C_4H_7ClO mit Essigsäure und Eisenfeile (LIEBEN, ZEISEL, M. 1, 825). Siedep.: 37°. Verbindet sich direkt mit Brom zu Dibrombutylalkohol $C_4H_8Br_2O$, einem flüchtigen Oele, das beim Kochen mit Wasser in HBr und Butenylglycerin $C_4H_7(OH)_2$ fällt und bei der Destillation (unter 50 mm Druck) sich in HBr und Bromcrotylalkohol C_4H_7BrO spaltet. Von Natriumamalgam wird es in Crotylalkohol übergeführt. HJ liefert Crotylalkohol secundäres Butyljodid.

Crotyljodid C_4H_7J . *Bildung.* Beim Behandeln von Butenylglycerin $C_4H_7(OH)_2$ mit HJ und Phosphor (LIEBEN, ZEISEL). Scharf riechende Flüssigkeit. Siedep.: 131–133°. Bindet sich leicht mit Quecksilber zu einer unbeständigen, krystallisirten Verbindung.

Methylisocrotyläther $C_4H_8.OCH_3 = (CH_3)_2C:CH.OCH_3$. *Bildung.* Aus Bromäthylen C_2H_3Br und Natriummethylat bei 140° (ELTEROW, B. 10, 705; Z. 9, 163). Siedep.: 70–74°. Zerfällt mit einprocentiger Schwefelsäure bei 140° in Holzgeist und Butyraldehyd.

Aethylisocrotyläther $C_4H_8.O.C_2H_5 = (CH_3)_2C:CH.OC_2H_5$. *Bildung.* Aus Bromäthylen und $C_2H_5O.Na$ bei 150° (BUTLEROW, Z. 1870, 524). Siedep.: 92–94°. Verbindet sich mit Brom zu öligem $C_4H_8O.Br_2$. Geht beim Erhitzen mit einprocentiger Schwefelsäure in Isobutylaldehyd und Weingeist über (ELTEROW, B. 10, 1902).

Crotylamin $C_4H_7.NH_2$. *Bildung.* Aus Isobutylenbromid und alkoholischem Ammoniak bei 100° (HOFMANN, B. 7, 515). Flüssig; Siedep.: 75–80° (HOFMANN, B. 12, 100). $C_4H_7N.HCl$, $PbCl_2$. Gelbe Schuppen, in Wasser ziemlich löslich.

Alkohole $C_5H_{10}O$.

Valerylenhydrat $C_5H_{10}.H_2O$. *Bildung.* Aus dem Acetat und festem Kali (REICH, Z. 1867, 174). — Siedep.: 115–120°.

Chlorid $C_5H_9Cl =$ Valerylenhydrochlorid. Siehe Chloräthylen (S. 327).

Diäcetat $C_5H_8(C_2H_3O_2)_2$ entsteht, neben Valerylendiäcetat $C_5H_8(C_2H_3O_2)_2$, bei Einwirkung von Silberacetat auf Valerylendihydrochlorid. Siedep.: 135°.

Aether des Valerylenhydrates (?) $(C_5H_9)_2O$. *Bildung.* Beim Behandeln von Valerylen mit concentrirter Schwefelsäure entsteht, neben Trivalerylen $C_{15}H_{21}$, eine bei 175—177° siedende, nach Pfefferminz- und Terpentinöl riechende Flüssigkeit $C_{10}H_{18}O$.

2. **Aethylvaleryloxyd** $C_5H_9O.C_2H_5 = \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ C_2H_5 \end{matrix} > C:CH.OC_2H_5$. *Bildung.* Aus Bromamylen $\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ C_2H_5 \end{matrix} > C:CHBr$ und alkoholischem Kali bei 150° (ELTEKOW, *Ж.* 9, 173; *Б.* 10, 706). — Siedep.: 111—114°. Geht beim Erhitzen mit einprocentiger Schwefelsäure auf 130—140° in Alkohol und den Aldehyd der Methyläthyllessigsäure über.

Aethylbromvaleryläther $C_5H_9Br.OC_2H_5$. *Bildung.* Aus Bromamylenbrom $C_5H_9Br_2$ und alkoholischem Kali (REBOUL, *A.* 133, 84). — Siedep.: 177—180°; spec. Gew. = 1,23 bei 19°. Nimmt direkt 2 Atome Brom auf. Beim Erhitzen mit alkoholischen Kali auf 150—160° entsteht daraus Aethylpentylnyläther $C_5H_9.OC_2H_5$.

Valerylamin $C_5H_9.NH_2$. *Bildung.* Entsteht, neben Oxyamylamin, aus salzsaurem Amylenglykol und NH_3 bei 100° (WÜRTZ, *A. Spl.* 7, 89). — $(C_5H_{11}N.HCl)_2.PtCl_4$ Dunkelorangefarbene Krystalle, löslich in Wasser und Alkohol.

Trimethylvalerylamin $C_8H_{18}NO = C_5H_9N(CH_3)_3.OH$. *Bildung.* Aus (rohem) Amylenbromid und Trimethylamin bei 50—60° (SCHMIEDEBERG, HARNACK, *J.* 1867, 801). — $(C_8H_{18}NCl)_2.PtCl_4 + H_2O$. Unregelmäßige Blättchen.

5. Alkohole $C_6H_{12}O$.

1. **Dimethylallylcarbinol** $CH_2:CH.CH_2.C(CH_3)_2.OH$. *Bildung.* Aus Aceton, Jodallyl und Zink (M. u. A. SAYTSEW, *A.* 185, 151; *Ж.* 8, 363). $(CH_3)_2CO + Zn + C_3H_5J = (CH_3)_2C \begin{matrix} C_3H_5 \\ | \\ OZnJ \end{matrix}$ und $(CH_3)_2C \begin{matrix} C_3H_5 \\ | \\ OZnJ \end{matrix} + 2H_2O = (CH_3)_2C \begin{matrix} C_3H_5 \\ | \\ OH \end{matrix} + ZnJ(OH)$ (A. SAYTSEW, *A.* 185, 175; *Ж.* 9, 17). — *Darstellung.* Man gießt sehr langsam (innerhalb zweier Tage) ein Gemisch gleicher Moleküle Aceton und Jodallyl auf granulirtcs Zink, das sich in einer dem Eis gekühlten Retorte befindet. Man versetzt dann mit Wasser, destillirt, giebt zum Destillat Pottasche und trocknet das abgeschiedene Oel über Baryt. Das beigemengte Aceton kann durch $NaHSO_3$ entfernt werden. — Siedep.: 119,5° (cor.); spec. Gew. = 0,8438 bei 0°, = 0,831 bei 18° (gegen Wasser von 0°). Riecht campherartig. Wird in der Kälte nicht fest. In Wasser wenig löslich. Verbindet sich mit Wasser zu einem Hydrat $C_6H_{12}O + H_2O$, das bei 116—117° siedet. Chromsäurelösung oxydirt zu Ameisensäure, Aceton und β -Oxyisovaleriansäure $C_5H_{10}O_3$. Mit überschüssiger Chromsäure entstehen CO_2 , Essigsäure und Aceton. — Chamäleonlösung liefert mehr β -Oxyisovaleriansäure und daneben Ameisensäure und Oxalsäure (Schirokow, *Ж.* 11, 410).

Chlorid $C_6H_{11}Cl$. Siedet bei 109—114° unter theilweiser Zersetzung. Giebt mit alkoholischem Kali Hexin C_6H_{10} .

Acetat $C_6H_{11}.C_2H_3O_2$. Siedep.: 137,5° (cor.); spec. Gew. = 0,9007 bei 0°, = 0,881 bei 18,5° (gegen Wasser von 0°).

Additionsprodukte. Allyldimethylcarbinol verbindet sich direkt mit Brom zu $C_6H_{12}OBr_2$, einem in Wasser unlöslichen Oele. Eine ähnliche Verbindung liefert das Acetat: $C_6H_{11}(C_2H_3O_2).Br_2$.

2. **Dimethylisoallylcarbinol** $(CH_3.CH:CH).C(CH_3)_2.OH$. *Bildung.* Aus Crotonsäurechlorid und Zinkmethyl (PAWLOWSKY, *J.* 1872, 349). — Siedep.: 110—115°.

3. **Diallylhydrat** $(C_3H_5)_2.H_2O = CH_2:CH.CH_2.CH_2.CH(OH).CH_3$. *Bildung.* Aus Diallyl- Mono- oder Dihydrojodid und Ag_2O oder aus dem Acetat und Kali (WÜRTZ, 1864, 514). — Siedep.: 140°; spec. Gew. = 0,8604—0,8625 bei 0°. Unlöslich in Wasser.

Diallyläther $(C_6H_{11})_2O$. *Bildung.* Aus Diallyl- Mono- oder Dihydrojodid und Ag_2O . — Siedep.: 180°.

Chlorid $C_6H_{11}Cl =$ Diallylhydrochlorid. Siedep.: 130—140° (S. 330).

Jodid $C_6H_{11}J =$ Diallylhydrojodid. Siedep.: 164—165° (S. 331).

Acetat $C_6H_{11}.C_2H_3O_2$. *Bildung.* Aus Diallyldihydrojodid und Silberacetat, neben Diallyldiacetat $(C_3H_5)_2(C_2H_3O_2)_2$. — Siedep.: 155°; spec. Gew. = 0,912 bei 0°.

4. **Methylcrotylcarbinol** $CH_3.CH(OH).CH_2.CH_2.CH:CH_2$. *Bildung.* Aus Allylacetat $C_3H_5.CH_2.CO.CH_3$ mit Natriumamalgam (CROW, *A.* 201, 42). — Flüssig. Siedep.: 138—139°; spec. Gew. = 0,842 bei 16,2° (gegen Wasser von 17,5°). Wenig löslich in Wasser. Nimmt direkt Brom auf; die Verbindung $C_6H_{12}Br_2O$ ist sehr unbeständig.

Acetat $C_6H_{14}O_2 = C_6H_{11}.C_2H_3O_2$. Siedep.: 147—148°.

in Körper $C_8H_{14}O$ oder $(C_8H_{14}O)_x$ entsteht bei der trockenen Destillation von Car-
nachs (KESSEL, B. 11, 2114). — Schuppen (aus Ligroin). Schmelzp.: 62° ; Siedep.:
 154° . Verbindet sich nicht mit Brom. Liefert bei der Oxydation mit verdünnter
säure eine krystallisierbare Säure $C_{17}H_{34}O_2$ (Schmelzp.: 62°).

als krystallinische Acetat schmilzt bei 57° .

Alkohole $C_8H_{14}O$.

Diäthyläthylcarbinol $(C_2H_5)_2C(C_2H_5).OH$. *Bildung.* Aus Diäthylketon, Jodäthyl-
alk (SAYTZEW, SCHIROKOW, Z. 10, 393; A. 196, 113). — Riecht campherartig.
Siedep.: 156° bei 726,7 mm; spec. Gew. = 0,8891 bei 0° ; = 0,8711 bei 20° (gegen Wasser
). Absorbirt Brom. Wird vom Chromsäuregemisch zu Diäthylketon, CO_2 , Essig-
und Propionsäure oxydirt. Mit $KMnO_4$ entstehen Oxalsäure und β -Diäthyläthylen-
säure $C_8H_{14}O_2$.

Methyldiäthylpropylcarbinol $(CH_3)(C_2H_5)(C_3H_7).C.OH$. *Bildung.* Aus Methyl-
keton $CH_3CO.C_2H_5$, Jodäthyl und Zink (ZEMLIANICIN, Z. 11, 401). — Campher-
schende Flüssigkeit. Siedep.: $159-160^\circ$ bei 748,2 mm; spec. Gew. = 0,8486 bei
0,8345 bei 20° (gegen Wasser von 0°). Wird von verdünnter Chamäleonlösung, in
Lösung, zu Methylpropylketon, CO_2 und β -Methylpropyläthylenmilchsäure $C_8H_{14}O_2$.

Alkohole $C_{10}H_{18}O$.

Diätyldipropylcarbinol $C_3H_7(C_2H_5)_2C.OH$. *Bildung.* Aus Butyron $(C_3H_7)_2CO$,
Jodäthyl und Zink (P. u. A. SAYTZEW, Z. 10, 339; A. 196, 109). — Flüssig; Siedep.:
Siedep.: 170° bei 769 mm; spec. Gew. = 0,8602 bei 0° , = 0,8427 bei 24° (gegen Wasser

Mischt sich nicht mit Wasser. Bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch ent-
Butyron, CO_2 , Propionsäure und Buttersäure, während mit $KMnO_4$ Oxalsäure und
äthyläthylenmilchsäure $C_8H_{14}O_2$ erhalten werden (SCHIROKOW).

Acetat $C_{10}H_{18}O_2$. Siedep.: 210° (i. D.) bei 751,2 mm; spec. Gew. = 0,8903
= 0,8733 bei 21° (gegen Wasser von 0°).

Additionsprodukt $C_{10}H_{18}O.Br_2$.

Im S. 103 beschriebenen Isocaprinalkohol kommt wohl eher die Formel $C_{10}H_{18}O$
vor, der durch Oxydation in eine Säure $C_{10}H_{18}O_2$ übergeht (BORODIN, B. 5, 481).

Campher $C_{10}H_{16}O$. Siehe Campherarten.

Alkohol $C_{11}H_{20}O$ (?).

Vorkommen. Der in kaltem Aether leicht lösliche Antheil des Wachses von Ficus
lus entspricht der Formel $C_{11}H_{20}O$ (KESSEL, B. 11, 2114). — Warzenförmige
Kugeln (aus Aetheralkohol). Schmelzp.: 73° .

Alkohol $C_{14}H_{26}O$.

Cerosin. *Vorkommen.* Auf der Rinde des violetten Zuckerrohrs (AVEQUIN, A.
; DUMAS, A. 37, 222; LEWY, A. ch. [3] 13, 451). — Krystallisirt aus Alkohol in
Nadeln. Schmelzp.: 82° ; spec. Gew. = 0,961 bei 16° . Löst sich nicht in kaltem
Aether, leicht in kochendem. Wenig löslich in kochendem Aether, fast gar nicht in

Liefert beim Erhitzen mit Natronkalk auf 250° krystallinische Cerosinsäure
 $C_{14}H_{24}O_2$ (?), die bei $93,5^\circ$ schmilzt.

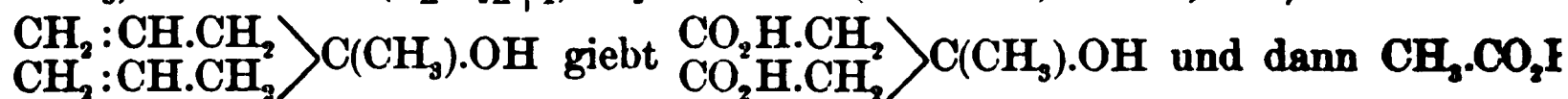
VI. Alkohole $C_nH_{2n-2}O$.

Der gebromte Allylalkohol $C_3H_5Br.OH$ verliert beim Behandeln mit Aetzkali HBr
ab und geht in Propargylalkohol C_3H_4O über. Den Bromiden $C_nH_{2n-1}Br$ wird durch
alkoholisches Kali ebenfalls Bromwasserstoff entzogen unter Bildung von $C_nH_{2n-2}Br$.
Wenn auf Letztere noch einmal alkoholisches Kali einwirken, so entstehen entweder
Aether $C_nH_{2n-2}Br.(OC_2H_5)$ oder die Aether $C_nH_{2n-2}.(OC_2H_5)_2$.

Die Alkohole $C_nH_{2n-2}O$ entstehen ferner bei der Einwirkung eines Gemenges von Zink
mit ungesättigten Alkyljodüren auf Ameisensäure- oder Essigsäureester und Zerlegen des
Produktes mit Wasser. Es wird hierbei der doppelt gebundene Sauerstoff im
Produkt durch ungesättigte Alkyle vertreten.



Die Alkohole $C_nH_{2n-2}O$, sowie ihre Aether, nehmen direkt 4 Atome Brom auf, diejenigen von ihnen, welche die Gruppe $C:CH$ enthalten, erzeugen in ammoniakalischer Silber- oder Kupferoxydullösung Niederschläge, ganz analog den Carbüren C_nH_{2n-4} . Oxydation der tertiären Alkohole $(C_nH_{2n-1})_2(C_nH_{2n+1}).C(OH)$ erfolgt in der Weise, dass die Kohlenstoffatome an der Stelle der doppelten Bindung losgelöst werden. Es entstehen zunächst (mit $KMnO_4$) zweibasische Säuren $C_nH_{2n-2}O_6$, welche bei weiterer Oxydation (mit CrO_3) Fettsäuren $(C_nH_{2n+1})CO_2H$ liefern (SOROKIN, *Ж.* 11, 393).



Mit den Alkoholen $C_nH_{2n-2}O$ isomer ist eine Reihe alkoholartiger Körper, aber eine ringförmige Struktur zuzuschreiben ist. Es gehören hierher Borneol (Borneol) und verschiedene ätherische Öle. Diese verbinden sich nicht direkt mit Brom. Sie sind als Additionsprodukte aromatischer Körper zu betrachten und bei den Camphenarten beschrieben.

1. Propargylalkohol $C_3H_4O = CH:C.CH_2.OH$.

Bildung. β -Bromallylalkohol (S. 353) wird mit festem Kali und wenig Wasser kocht. Man sättigt hierauf das Kali mit CO_2 und destilliert mit Wasser. Aus dem Destillat wird der Alkohol durch Pottasche abgeschieden und über CaO entwässert (E. A. 5, 569). — Angenehm riechende Flüssigkeit; Siedep.: $114-115^\circ$; spec. Gew. = $0,83$ bei 21° . In Wasser löslich. Giebt in ammoniakalischer Cu_2Cl_2 -Lösung einen zeisigartigen Niederschlag $(C_3H_3O)_2Cu_2$, der beim Erhitzen explodiert und mit verdünnter Salzsäure propargylalkohol regeneriert. Die Silberverbindung $C_3H_3AgO_2$ ist weiß.

Propargylalkohol verbindet sich lebhaft mit Baryt zu $(C_3H_3O)_2Ba.C_3H_4O$. Blättchen. — Beim Erhitzen mit Aetzkali zerfällt der Alkohol glatt in Ameisensäure und Acetylen. Er verbindet sich direkt mit Brom und mit HBr zu Bromallylalkohol.

Chlorid C_3H_3Cl . **Bildung.** Aus $C_3H_3.OH$ und PCl_3 (HENRY, B. 8, 38). Siedep.: 65° ; spec. Gew. = $1,0454$ bei 5° .

Bromid C_3H_3Br . **Bildung.** Aus $C_3H_3.OH$ und PBr_3 , neben $C_3H_4Br_2$ (HENRY, B. 6, 728). — Siedep.: $88-90^\circ$; spec. Gew. = $1,52$ bei 20° , = $1,59$ bei 11° . Verbindet sich mit Brom zu $C_3H_3Br_3$ und $C_3H_3Br_5$ (S. 320) (HENRY, B. 7, 761).

Jodid C_3H_3J . **Bildung.** Aus $C_3H_3.OH$, Jod und rothem Phosphor. — Krystallisiert aus Alkohol in feinen Nadeln. Bräunt sich am Lichte. Schmelzp.: $48-49^\circ$. flüchtig.

Methyläther $C_3H_3.OCH_3$. **Bildung.** Aus Tribromhydrin $C_3H_5Br_3$, Holzgeist und Aetzkali (LIEBERMANN, A. 135, 287). Durch Kochen von $C_3H_5Br_3.OCH_3$ (aus Methyläther und Brom) mit alkoholischem Kali (HENRY, B. 5, 455). — Siedep.: $61-62^\circ$; spec. Gew. = $0,83$ bei $12,5^\circ$. Erzeugt in ammoniakalischer Silberlösung einen citronengelartigen Niederschlag $C_3H_2Ag.OCH_3$, aus dem durch Behandeln mit einer Lösung von Jod in Jodkalium

Methyljodpropargyläther $C_3H_2J.OCH_3$ entsteht. Dieser bildet Nadeln, die gegen $+12^\circ$ fest bleiben.

Aethyläther $C_3H_3.OC_2H_5$. **Bildung.** Beim mehrstündigen Kochen von Tribromhydrin $C_3H_5Br_3$ (S. 320) oder Brompropylenbromid $C_3H_5Br.Br_2$ (LIEBERMANN, A. 135, 278), Trichlorhydrin (BAEYER, A. 138, 196), Chlorpropylenbromid oder Chlordibromid $C_3H_5ClBr_2$ (OPPENHEIM, A. Spl. 6, 372), Epidichlorhydrin $C_3H_4Cl_2$ oder Allyldibromid $C_3H_4.Br_2$ (LIEBERMANN, KRETSCHMER, A. 158, 230) mit alkoholischem Kali. — **Bildung.** Man kocht Tribromhydrin mit stark überschüssigem Aetzkali, aber nur so viel, dass dieser zur Lösung des Kalis in der Siedehitze eben hinreicht. Hierauf wird das Destillat und der zuerst übergehende Alkohol mit $AgNO_3$ gefällt. Den Silberniederschlag übergießt man mit NH_3 , wäscht mit H_2O und destilliert ihn mit verd. H_2SO_4 (L., K.). — Aethylidendibromhydrin $C_3H_5Br_2.OC_2H_5$ (aus Aethylallyläther und Brom) wird mit alkoholischem Aetzkali kocht (HENRY, B. 5, 274). — Penetrant riechende Flüssigkeit. Siedep.: 80° (L., K.). spec. Gew. = $0,83$ bei 7° (H.). Etwas in Wasser löslich, in allen Verhältnissen in Äther löslich. Zerfällt leicht beim Erhitzen mit 1procentiger Schwefelsäure auf 140° in Weingeist und Propargylalkohol (ELTEKOW, B. 10, 1903). Verbindet sich direkt mit Brom zu Aethylidendibromallyläther $C_3H_3Br_2.OC_2H_5$, welcher beim Behandeln mit Natriumamalgam in alkoholischer Lösung wieder in $C_3H_3O.C_2H_5$ übergeht.

$(C_3H_2Ag.OCH_3)_2.AgNO_3$. **Darstellung.** Eine concentrirte $AgNO_3$ -Lösung wird in der Weise in die alkoholische Lösung des Aethylpropargyläthers gegossen. — Krystallförmig. In sehr viel Alkohol. Geht durch Ammoniak in die amorphe Verbindung C_3H_2Ag über. — Aus einer ammoniakalischen Lösung von $AgCl$ wird durch Aethylpropargylalkohol

ser, käsiger Niederschlag $(C_3H_7AgO.C_2H_5)_2.AgCl$ gefällt, dem durch NH_3 alles entzogen werden kann. — $(C_3H_7OC_2H_5)_2.Cu_2$. Amorpher, gelber Niederschlag.

Die amorphe Silberverbindung $C_3H_7Ag.OC_2H_5$ giebt, beim Behandeln mit einer Lösung in KJ , den bei niedriger Temperatur krystallisirenden Aethyljodpropargyläther $C_3H_7.C_2H_3O.C_2H_5$. Beim Vermischen des Silbersalzes mit ätherischer Jodlösung entsteht öliger trijodallyläther $C_3H_7.J_3.OC_2H_5$.

Amyläther $C_5H_{11}.OC_2H_5$. — Siedep.: $140-145^\circ$; spec. Gew. = 0,84 bei 12° (r. B. 5, 455).

Essigsäurepropargylester $C_3H_7.C_2H_3O_2$. *Bildung.* Aus Chloracetyl und Propargylalcohol (HENRY, B. 6, 729). — Siedep.: $124-125^\circ$; spec. Gew. = 1,0031 bei 12° .

Pentynylalkohol C_5H_8O .

Pentynyläther $C_5H_7O.C_2H_5$ entsteht beim Behandeln von Aethyl-Bromäther $C_2H_5Br.OC_2H_5$ (S. 354) mit alkoholischem Kali bei $150-160^\circ$ (REBOUL, 56). — Flüssig; Siedep.: $125-130^\circ$. Leichter als Wasser. Verbindet sich lebhaft mit Brom, Jod und Haloödsäuren.

Heptylcarbinol $C_7H_{14}O = (CH_2:CH.CH_2)_3.CH(OH)$.

Bildung. Aus Ameisensäureäthylester, Jodallyl und Zink (M. SAYTZEW, A. 185, 148) oder aus Ameisenester, Jodallyl, Jodäthyl und Zink (KANONNIKOW, A. SAYTZEW, 148). — *Darstellung.* 1 Vol. Ameisenester und 2 Vol. Jodallyl werden allmählich schmelzenden Zink gegossen. Die Mischung bleibt über Nacht bei 0° stehen und wird dann fraktionell destillirt. Das ölige Destillat wird über Pottasche entwässert.

Ematisch riechende Flüssigkeit. Siedep.: 151° (cor.); spec. Gew. = 0,8758 bei 0° ; 0,844 bei 12° (H_2O von $0^\circ = 1$). In Wasser beinahe unlöslich. Wird von Chromsäure zu CO_2 und Ameisensäure oxydirt. Der Alkohol, sowie seine Aether, versetzt sich direkt mit 4 At. Brom.

Chlorid $C_7H_{14}.Cl$. *Bildung.* Aus Diallylcarbinol und PCl_5 . — Terpentinartige Flüssigkeit. Siedet unter Zersetzung bei 144° . Zerfällt mit alkoholischem HCl und Hepton C_7H_{16} .

Äthyläther $CH_3.C_7H_{13}O$. Siedep.: $135-136^\circ$ bei 763,3 mm; spec. Gew. = 0,8258 = 0,8006 bei 20° (gegen Wasser von 0°). Wird von verdünnter Chromsäurelösung bei Kälte zu β -Methoxyglutarsäure $CH_3O.CH(CH_2.CO_2H)_2$ oxydirt (RIABININ, Z. 11, 388).

Propyläther $C_3H_7.C_7H_{13}O$. Siedep.: $143-144^\circ$ bei 759 mm; spec. Gew. = 0,8218 = 0,8023 bei 20° (gegen Wasser von 0°) (RIABININ). Nimmt direkt 4 Atome Brom auf.

Essigsäureester $C_7H_{14}.C_2H_3O_2$. *Bildung.* Aus dem Alkohol und Essigsäureäthylester bei 160° . — Siedep.: $169,5^\circ$ (cor.); spec. Gew. = 0,9167 bei 0° ; = 0,8997 bei 12° (gegen Wasser von 0°).

Tetrabromid $C_7H_{12}O.Br_4 = (CH_2Br.CHBr.CH_2)_3.CH(OH)$. *Bildung.* Aus Diallylcarbinol und Brom. — Nicht flüchtiges Öl. — Versetzt man eine ätherische Lösung des Alkohols mit (4 At.) Brom, so entsteht die syrupartige Verbindung $C_7H_{12}Br_4.C_2H_5O_2$, die durch Silberacetat der Ester $C_7H_{12}(C_2H_5O_2)_2$ erhalten werden kann.

Heptyldiallylcarbinol $C_9H_{16}O = (CH_2:CH.CH_2)_3.C(CH_2)_2.OH$.

Bildung. Durch Kochen von 1 Mol. Essigsäureäthylester und 2 Mol. Jodallyl mit fraktioneller Destillation des Produktes mit Wasser (SOROKIN, A. 185, 169; Z. 9, 12). — Siedep.: $158,4^\circ$ (cor.); spec. Gew. = 0,8638 bei 0° ; = 0,8523 bei 13° (gegen H_2O von 0°). Wird von Chromsäuregemisch zu CO_2 und Essigsäure oxydirt; von $KMnO_4$ zu CO_2 und α -Methoxyglutarsäure $C_6H_{10}O_5$ (SOROKIN, Z. 11, 388).

Essigsäureester $C_9H_{16}.C_2H_3O_2$. Siedep.: $177,3^\circ$ (cor.); spec. Gew. = 0,8997 bei 0° ; 0,872 bei 15° (gegen H_2O von 0°).

Tetrabromid $C_9H_{14}Br_4O = (CH_2Br.CHBr.CH_2)_3.C(CH_2)_2.OH$.

Valerylalkohol $C_{10}H_{18}O$.

Valerylenhydrat (?) $C_{10}H_{18}O$. *Bildung.* Man schüttelt Valerylen C_5H_8 mit Essigsäure, die vorher mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt wurde, fügt hinzu und trocknet die ölige Schicht über KHO oder K_2CO_3 (REBOUL, A. 143, 144). — Stark riechende Flüssigkeit. Siedep.: $175-177^\circ$. In Wasser unlöslich. REBOUL schlägt ihn als Körper für einen Aether $(C_5H_9)_2O$ vor.

2. **Diallylpropylcarbinol** $(C_3H_5)_2.C(C_3H_7).OH$. *Bildung.* Aus (norm.) Buttersäureäthylester, Jodallyl und Zink (P. und A. SAYTZEW, *Ж.* 10, 272; *A.* 193, 362). — Siedep.: 194° bei 756,7 mm; spec. Gew. = 0,8707 bei 0°; = 0,8564 bei 20° (gegen Wasser). Zersetzt sich bei öfterem Destilliren unter Wasserabscheidung. Bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch entstehen CO_2 , Essigsäure, Buttersäure u. a. Säuren. Unlöslich in Wasser. Verbindet sich begierig mit Brom zu einer sehr unbeständigen Verbindung.

3. **Diallylisopropylcarbinol** $(C_3H_5)_2.C(C_3H_7).OH$. *Bildung.* Aus Isobuttersäureäthylester, Jodallyl und Zink (RIABININ, SAYTZEW, *Ж.* 11, 29; *A.* 197, 70). — Siedep.: 182—185° (i. D.); spec. Gew. = 0,8647 bei 0°; = 0,8512 bei 20° (gegen Wasser). Oxydirt sich beim Stehen an der Luft. Giebt beim Kochen mit Chromsäuregemisch CO_2 und Essigsäure.

VII. Alkohol $C_nH_{2n-4}O$.

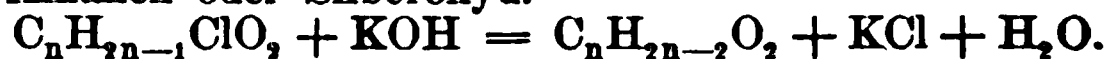
Anthemol $C_{10}H_{16}O$.

Vorkommen. Der über 220° siedende Antheil des römischen Kamillenöls aus dem Angelika- und Tiglinsäureester des Anthemols (KOEBIG, *A.* 195, 104). — campherartig riechende Flüssigkeit. Siedet nicht ganz unzersetzt bei 213,5—214,5°. Wird vom Chromsäuregemisch sehr lebhaft angegriffen und zu CO_2 und Wasser verbrannt. Beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure entstehen p-Toluylsäure und Terephthalinsäure.

Acetat $C_{10}H_{16}.C_2H_3O_2$. Dickflüssig. Siedep.: 234—236°. Wird von Kaliumhydroxyd in Essigsäure und Anthemol zerlegt.

VIII. Säuren $C_nH_{2n-2}O_2$.

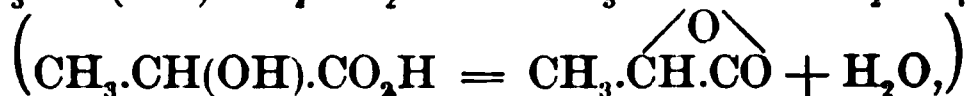
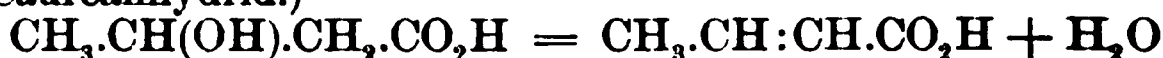
Die ungesättigten Säuren $C_nH_{2n-2}O_2$ entstehen bei der Zersetzung der substituirten Fettsäuren durch Alkalien oder Silberoxyd.



Schon beim Kochen mit viel Wasser spaltet sich ein kleiner Theil der monosubstituirten Fettsäuren in Haloidwasserstoff und eine Säure $C_nH_{2n-2}O_2$. Eine zweite Bildungsweise der Säuren $C_nH_{2n-2}O_2$ besteht im Entziehen der Elemente des Wassers aus den Oxysäuren $C_nH_{2n}O_3 = C_nH_{2n-1}(OH)O_2$.



Man bewirkt die Wasserentziehung durch Destillation der Säure, vorausgesetzt, dass die Hydroxylgruppe nicht neben dem Carboxyl gelagert ist. (In letzterem Falle steht meist ein Säureanhydrid.)



Oder man behandelt die Ester der Oxysäuren mit PCl_3 .

Die höheren Glieder der Reihe $C_nH_{2n-2}O_2$ (von $C_{15}H_{28}O_2$ an) finden sich, wie auch die höheren Fettsäuren, an Glycerin gebunden in Fetten pflanzlichen und thierischen Ursprungs. Die ungesättigten Säuren $C_nH_{2n-2}O_2$ verbinden sich direkt mit Chlor und Brom. Wasserstoff wird von ihnen nicht immer direkt aufgenommen. Dagegen lässt es sich meist Haloidsäuren (besonders HBr und HI) an sie anzulagern, wenn man verdünnte und höchst concentrirte Haloidsäuren anwendet.

In ihren physikalischen Eigenschaften zeigen die Säuren $C_nH_{2n-2}O_2$ viel Aehnlichkeit mit den Fettsäuren $C_nH_{2n}O_2$. Die niederen Glieder der Reihe $C_nH_{2n-2}O_2$ sind unflüchtig, mit Wasser in jedem Verhältniss mischbar. Mit steigendem Molekulargewicht erhebt sich der Siedepunkt und nimmt die Löslichkeit in Wasser ab. Gleichzeitig mindert sich das specifische Gewicht.

Die kohlenstoffreichen Säuren $C_nH_{2n-2}O_2$ sind nicht unzersetzt flüchtig und in Wasser unlöslich. Bemerkenswerth ist, dass die natürlich vorkommenden letzten Glieder der Reihe $C_nH_{2n-2}O_2$ durch wenig salpetrige Säure in isomere, krystallisirte Säuren übergeführt werden. Auch ist für sie charakteristisch die Löslichkeit ihrer Bleisalze in Aether (Unterschied und Trennung von den höheren Fettsäuren $C_nH_{2n}O_2$).

Aetherifikation der ungesättigten Säuren siehe S. 184.

1. **Akrylsäure** $C_3H_4O_2 = CH_2:CH.CO_2H$.

Bildung. Aus Jodoform und Natriumalkoholat (BUTLEROW, *A.* 114, 204); Destillation von hydrakrylsäuren Salzen (BEILSTEIN, *A.* 122, 372); aus β -Jodpropionat und alkoholischem Kali (SCHNEIDER, ERLIENMEYER, *B.* 3, 339); aus β -Dibrompropionat und Kaliumalkoholat (BUTLEROW, *A.* 114, 204).

mit Zink und Schwefelsäure (CASPARY, TOLLENS, A. 167, 241); aus Allylendichlorid Cl_2 (aus Butyrchloral) und Wasser bei 180° (?) (PINNER, B. 7, 66). — *Darstellung.* aus Aldehyd (Akrolein) und Ag_2O (REDTENBACHER, A. 47, 125). Akrolein im 3fachen Wasser gelöst, wird allmählich auf in Wasser vertheiltes Silberoxyd gegossen. Hierd die Gefäße vor Licht zu schützen. Man erhitzt zum Sieden, versetzt mit Na_2CO_3 bis alischer Reaktion, verdampft zur Trockne und destillirt mit Schwefelsäure (CLAUS, A. Spl. 1). Die freie Säure erhält man durch Behandeln des mit gleichviel Sand gemischten Blei bei 170° , mit trockenem Schwefelwasserstoff. — β -Jodpropionsäure wird mit der äquivalenten PbO innig gemischt, das Gemenge mit etwas PbO überschichtet und über freiem Feuer n (WISLICENUS, A. 166, 2).

lebend nach Essigsäure riechende Flüssigkeit. Erstarrt in der Kälte krystallinisch; zt bei $+7-8^\circ$; Siedep.: 140° (LINNEMANN, A. 171, 294). Mit Wasser in jedem Verhältnisse mischbar. Wird von Natriumamalgam (LINNEMANN, A. 125, 317) und ebenso Kochen mit Zink und verdünnter Schwefelsäure in Propionsäure übergeführt. Zer beim Schmelzen mit Kali in Ameisensäure und Essigsäure (ERLENMEYER, A. 191, 1). Beim Oxydiren mit Chromsäure oder Salpetersäure wird keine Essigsäure gebildet (LINNEMANN). Verbindet sich direkt mit Brom zu $\alpha\beta$ -Dibrompropionsäure, mit HJ bei n β -Jodpropionsäure (WISLICENUS, A. 166, 1). Beim Sättigen der alkoholischen g von Akrylsäure mit Salzsäure entsteht β -Chlorpropionsäureester (LINNEMANN, 1, 96). Verbindet sich mit unterchloriger Säure zu Chlormilchsäure.

Salze: CLAUS; CASPARY, TOLLENS. — $NaC_3H_3O_2$. Mikroskopische Nadeln; 100 Thl Alkohol (von 99%) lösen 0,7 Thl. Salz (ZOTTA, A. 192, 105). Leicht löslich in 80pro n Alkohol. Schmilzt über 250° unter Zersetzung (LINNEMANN). Geht beim Erhitzen geringem Natron auf 100° in Hydrakrylsäure und Aethylenmilchsäure über (LINNEMANN, 195). — $K\dot{A}$. Sehr zerfließlich (Cl.). — $Ca\dot{A}_2$. Nadeln (C., T.). — $Sr\dot{A}_2$. Sehr löse kleine, rhombische Tafeln (C., T.). — $Zn\dot{A}_2$. Kleine Schüppchen (Cl.). — $Pb\dot{A}_2$. Glän Nadeln (charakteristisch), löslich in Alkohol. — $Ag\dot{A}$. Wird durch Füllen als käsiger schlag erhalten, der aus kochendem Wasser in Prismen krystallisirt.

ethylester $CH_3.C_3H_3O_2$. *Bildung.* Aus $\alpha\beta$ -Dibrompropionsäureester mit Zink Schwefelsäure. — Siedep.: $80-85^\circ$ (CASPARY, TOLLENS).

ethylester $C_2H_5.C_3H_3O_2$. *Darstellung.* Wie der Methylester. — Siedep.: $101-102^\circ$; $d_{20} = 0,9252$ bei 0° ; $= 0,9136$ bei 15° (CASPARY, TOLLENS).

lylester $C_3H_7.C_3H_3O_2$. Siedep.: $119-124^\circ$ (CASPARY, TOLLENS).

ldehyd der Akrylsäure (Akrolein) $C_3H_4O = CH_2:CH.CHO$ (GETTHER, CART- A. 112, 1; GETTHER, HÜBNER, A. 114, 35). *Bildung.* Aus Glycerin durch entziehung. $C_3H_8O_3 = C_3H_4O + 2H_2O$; daher auch bei der trocknen Destillation te. — Bei der Destillation von Acetonbromid $C_3H_6O.Br$, (LINNEMANN, A. 125, 1) aus Dijodaceton und $AgCy$ (SIMPSON, Z. 1867, 376). Beim Verpuffen von 10 Vol. en mit 62—65 Vol. Sauerstoff im Eudiometer (MEYER, J. pr. [2] 10, 113). — *Ung.* Man destillirt 1 Thl. möglichst wasserfreies Glycerin mit 2 Thln. $KHSO_4$ und a Destillat, über viel $CaCl_2$, in einer im Kältegemisch befindlichen Vorlage auf (ARON- A. Spl. 3, 180).

ußerst heftig riechende, die Augen zu Thränen reizende Flüssigkeit. — Siedep.: Löslich in 2—3 Thln. Wasser. Wandelt sich leicht in ein amorphes (isomeres?) (Diakryl) um, das sich nicht in Wasser, Alkohol, Säuren oder Alkalien löst. Oxy- ch leicht an der Luft zu Akrylsäure; reducirt Silberlösung unter Spiegelbildung. rsäure (spec. Gew. $= 1,2$) oxydirt zu Glykol- und Oxalsäure (CLAUS, A. Spl. 2, 1). Wird von Zink und Salzsäure zu Allylalkohol und Akropinakon $C_3H_6O_2$ redu- Cl_2 erzeugt Allylidenchlorid $C_3H_4Cl_2$ neben isomerem β -Epidichlorhydrin und orhydrin $C_3H_5Cl_2$. Verbindet sich mit trockenem Salzsäuregas zu β -Chlorpro- realdehyd. Salzsäuregas in ein Gemisch von Akrolein und absolutem Alkohol , bildet Diäthylchlorhydrin $C_3H_5Cl(OC_2H_5)_2$ (ALSBERG, J. 1864, 495).

lymere Modifikationen. 1. Metakrolein. *Bildung.* Beim Erwärmen von propionsäurealdehyd (salzsaures Akrolein) mit gleich viel festem Kali (nicht Na- — Gewürzhaft riechende Krystalle; Schmelzp.: 50° . Geht beim Destilliren zum n Akrolein über. Mit Wasserdämpfen unzersetzt flüchtig. Unlöslich in kaltem , sehr wenig löslich in heißem, leicht löslich in Alkohol oder Aether. Reducirt enig die ammoniakalische Silberlösung. Verbindet sich nicht mit Ammoniak. e Salzsäuregas verbindet sich mit Metakrolein zu β -Chlorpropionaldehyd, beim en mit wässriger concentrirter Salzsäure geht es in gewöhnliches Akrolein über. zeugt Allylidenchlorid.

Diakryl (siehe oben).

3. Akroleinharz (G., C.). Durch 8tägiges Erhitzen von Akrolein mit 2—3 Vol. Wasser auf 100° wird ein braunes Harz gebildet, das bei 60° zu schmelzen beginnt. Es löst sich nicht unbedeutend in heißem Wasser, leicht in Alkohol oder Aether. Reagiert in der Wärme ammoniakalische Silberlösung mit Spiegelbildung. Entwickelt bei 100° Akrolein.

4. Hexakrolsäure $C_{18}H_{24}O_6$ (CLAUS, A. Spl. 2, 120). *Bildung.* Aus Akrolein und alkoholischem Kali, auch durch wässriges Kali oder Ag_2O und Akrolein. — Gelb, amorph, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkalien, Alkohol oder Aether. Reagiert schwach sauer. — $Na.C_{18}H_{23}O_6$. Braun, amorph. — $Ca(C_{18}H_{23}O_6)_2$. Gelber, flockiger Niederschlag, in Wasser und Alkohol unlöslich. — Das Baryumsalz ist amorph, in Wasser und Alkohol leicht löslich; es wird durch CO_2 zersetzt.

Akroleinammoniak $C_6H_9NO + \frac{1}{2}H_2O$ (HÜBNER, GEUTHER). *Darstellung.* Die Dämpfe des rohen Akroleins werden in conc. wässriges Ammoniak geleitet, das überschüssiges Ammoniak durch Verdunsten bei gelinder Wärme entfernt und der Rückstand mit Aetheralkohol gefällt (CLAUS, A. 130, 186). — Roth, amorph. Löst sich nicht in kaltem Alkohol oder Aether, schwer in heißem Alkohol, leicht in Wasser oder Säuren. Zerfällt bei der trocknen Destillation zunächst in eine nicht flüchtige, sauerstoffhaltige Base (CLAUS, A. 155, 222) und dann in Pikolin und Wasser (BAEYER, A. 155, 283). — Akroleinammoniak verbindet sich direkt mit Säuren zu amorphen braunen Salzen.

$(C_6H_9NO.HCl)_2.PtCl_4$. Gelber, amorpher Niederschlag.

Akrothialdin $C_9H_{11}NS_2.5H_2O$ (SCHIFF, A. Spl. 6, 29). *Bildung.* Aus Akrolein und wässrigem Ammoniumsulfhydrat $(NH_4)HS$, bei 0°. — Undeutlich krystallinisch, unlöslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol, Aether, sehr wenig löslich in CS_2 . Verliert im Vacuum $2H_2O$.

Thiocarbaminsaures Diallylidenammonium $NH_2.CS_2.N(C_2H_5)_2$ (MULDER, A. 168, 237). *Bildung.* Aus thiocarbaminsaurem Ammoniak und wässriger Akroleinlösung. — Amorph, unlöslich in Wasser und Alkohol.

Sulfoakroleinschwefligsaures Natrium $C_3H_4O.2NaHSO_3 = CH_3.CH(NaSO_3).O(OH)(NaSO_3)$. *Bildung.* Aus Akrolein und $NaHSO_3$ (MÜLLER, B. 6, 1445). — Krystallwarzen; entwickelt mit Säuren SO_2 , aber kein Akrolein. Durch NH_3 und $BaCl_2$ wird nur die Hälfte der schwefligen Säure als $BaSO_3$ gefällt; es bleibt der Aldehyd der α -Sulfo propionsäure (Akroleinsulfonsäure). Natriumamalgam führt die sulfoakroleinschweflige Säure in Oxypropansulfonsäure über. Silberoxyd oxydirt zu α -Propionsulfonsäure.

Akroleinalkoholat $C_5H_{10}O_2 = CH_2:CH.CH(OH)(OC_2H_5)$. *Bildung.* Aus saurem Akrolein und Natrium-Alkoholat (S. 267).

Akroleinchloräthyl $CH_2:CH.CH\begin{smallmatrix} Cl \\ \diagup \\ OC_2H_5 \end{smallmatrix}$ (Siedep.: 115—120°) und **Akroleinacetal** $CH_2:CH.CH(OC_2H_5)_2$ (Siedep.: 140—145°) entstehen bei der Einwirkung von Natriumalkoholat auf Allylidenchlorid $CH_2:CH.CHCl_2$ bei 120° (ARONSTEIN, A. Spl. 3, 181).

Akroleinchloracetyl $C_3H_4O.2C_2H_3OCl$. *Bildung.* Aus Akrolein und Chloracetyl bei 100° (ARONSTEIN). — Siedep.: 140—145°.

Essigsaures Akrolein $C_3H_4O.C_4H_6O_3$. *Bildung.* Aus Akrolein und Essigsäureanhydrid bei 100° (HÜBNER, GEUTHER). — Siedep.: 180°; spec. Gew. = 1,076 bei 20°.

α -Chlorakrylsäure $C_3H_3ClO_2 = CH_2:CCl.CO_2H$. *Bildung.* α -Dichlorpropionsäure Silber zerfällt beim Kochen glatt in $AgCl$ und α -Chlorakrylsäure (BECKURTS, OTTO, A. 9, 1879; 10, 265, 1948); $CH_3.CCl_2.CO_2Ag = AgCl + CH_2:CCl.CO_2H$. Man destilliert und rektifiziert die Säure über wasserfreiem Kupfervitriol. — Siedet nicht unzersetzt bei 170 bis 181°. In Wasser, Alkohol, Aether, in jedem Verhältniss löslich. Durch Kochen mit Silberoxyd und Wasser geht die Säure in Brenztraubensäure über. $CH_2:CCl.CO_2Ag + H_2O = CH_3.CO.CO_2H + AgCl$. Durch Natriumamalgam wird sie in Propionsäure übergeführt. Mit conc. HCl auf 120—150° erhitzt, geht sie in α -Dichlorpropionsäure $CH_2:CCl_2.CO_2H$ über. Mit Alkohol und HCl erhält man direkt α -Dichlorpropionsäure.

Salze: BECKURTS, OTTO, B. 10, 1951. Die Salze zersetzen sich, beim Abdampfen ihrer wässrigen Lösungen, unter Abspaltung von Chlormetall und Bildung syrupöser Körper. — $Na.C_3H_3ClO_2 + H_2O$. Lange flache Nadeln. — $K\bar{A} + H_2O$. Tafeln und Prismen; in Wasser sehr leicht löslich. — $Ca\bar{A}_2 + 7H_2O$. Pulver. Wird aus wässriger Lösung durch absoluten Alkohol, als Pulver mit $2H_2O$ gefällt. — $Ba\bar{A}_2 + 3H_2O$. Bleibt beim Verdunsten der wässrigen Lösung gallertig zurück. Wird durch Alkohol als Krystallpulver gefällt. — $Ag\bar{A}$. In Wasser reichlich löslich, kleine Blättchen. Außerst leicht zersetzbar.

β -Chlorakrylsäure $CHCl:CH.CO_2H$. *Bildung.* Trichlormilchsäureester geht bei Behandlung mit Zink und Salzsäure in alkoholischer Lösung in β -Chlorakrylsäureester

WAGNER, A. 179, 85). Bei anhaltendem Behandeln einer alkoholischen Lösung von **d** mit Zink und Salzsäure (**WALLACH**, A. 193, 28). Beim Kochen des β -Dichloräurechlorids mit alkoholischem Kali (**WERIGO**, **MELIKOW**, B. 10, 1499). — Blätter; mp.: 84—85° (**WALLACH**); Schmelzp.: 64—65° (**WERIGO**, **MELIKOW**). Verbindet sich mit HCl bei 100° zu β -Dichlorpropionsäure. Identisch mit α -Chlorakrylsäure (?). Das Natriumsalz zersetzt sich beim Abdampfen (P.). Nach **WALLACH** (A. 203, 94) bleibt β -Akrylsäure beim Erhitzen mit Baryt auf 130° unzersetzt.

$C_3H_3ClO_2$. Nadeln (**WALLACH**).

Äthylester $C_3H_3C_2H_5ClO_2$. Siedep.: 143—145° (**WALLACH**).

Monochlorakrylsäure $C_3H_3ClO_2$. *Bildung*. Bei der Einwirkung von kalten, wässrigen Alkalien auf Mucoclorsäure. $C_3H_3ClO_2 + H_2O = C_3H_3ClO_2 + CH_2O$ (**AMEISEN-BENNETT**, **HILL**, B. 12, 656). — Kleine rhombische Prismen. Schmelzp.: 85—86°. Zersetzt sich rasch an der Luft. In Wasser, Alkohol, Aether, $CHCl_3$ sehr leicht löslich, schwer in kaltem Schwefelkohlenstoff. Verbindet sich nicht mit Brom. Zerfällt neben mit Barytwasser in CO_2 , Chloracetylen C_2HCl und Malonsäure $C_3H_4O_4$. $C_3H_3ClO_2 + CaA_2 + 3H_2O$. Sehr lösliche Nadeln. — $BaA_2 + H_2O$. Rhombische Blättchen in etwa 16 Thln. kaltem Wasser. — AgA .

Monochlorakrylsäure $CCl_2:CH.CO_2H$ (?). Entsteht, neben β -Monochlorakrylsäure, bei Reduktion von Chloralid mit Zink und Salzsäure, in alkoholischer Lösung (**WALLACH**, A. 193, 20). Man erhält eine größere Ausbeute an Säure, wenn man nicht alles Chloralid zersetzt (**WALLACH**, A. 203, 84). Man destillirt den Alkohol und zerlegt ab, versetzt den aus Zinksalzen bestehenden Rückstand mit conc. HCl, schüttelt mit Aether aus. Der Aether hinterlässt beim Verdunsten ein Öl, aus dem Krystalle ausscheiden, die man in Chloroform löst. Es scheidet sich β -Dichlorakrylsäure ab. — Feine Nadeln oder monokline Prismen (aus Chloroform). Sehr flüchtig, zersetzt sich aber beim Destilliren. Schmelzp.: 76—77°. Ueber den Schmelzpunkt erhitzt, dann langsam auf 60° und hierauf rasch abgekühlt, erniedrigt die Substanz Schmelzpunkt auf 63—64°. Beim Aufbewahren erhöht sich aber dieser Punkt wieder auf 76—77°. Sehr schwer löslich in Wasser, ungemein leicht löslich in Aether und $CHCl_3$. Beim Erhitzen des Äthylesters der Säure mit Ag_2O auf 125° zerfällt der Rückstand mit Aetzkalk entsteht Malonsäure. Die Säure und Ester nehmen direkt kein Brom auf. — Die Säure wird von Wasser bei 150—200° angegriffen, zerfällt aber beim Kochen mit Baryt in Chloracetylen C_2HCl , HCl , offenbar unter vorangehender Bildung von Chlorpropionsäure C_3HClO_2 . C_3HClO_2 . Tafeln. — $CaA_2 + 2H_2O$. Tafeln. — $BaA_2 + 2H_2O$. Tafeln (A. 203, 85). — $2H_2O$. Lange Krystalle. — AgA . Nadeln.

Äthylester $C_3H_3C_2H_5ClO_2$. Siedep.: 173—175°. Wird durch Schütteln mit Kalk leicht verseift.

Chlorid $C_3HClO_2.Cl$. Siedet über 145°.

Amid $C_3HClO_2.NH_2$. Krystallisirt aus $CHCl_3$ in Nadeln. Schmelzp.: 112—113°.

Bromakrylsäure $CH_2:CHBr.CO_2H$ (**PHILIPPI**, **TOLLENS**, A. 171, 333). *Bildung*. Neben von (1 Mol.) α -Dibrompropionsäure mit (3 Mol.) alkoholischem Kali. — glänzende Tafeln. Schmelzp.: 69—70°. In Wasser und Alkohol leicht löslich. Zerfällt beim Aufbewahren unter Abgabe von HBr. Geht beim Erhitzen mit rauchender Salpetersäure auf 100° in $\alpha\beta$ -Dibrompropionsäure $CH_2Br.CHBr.CO_2H$ über. H_2BrO_2 . Rhombische Tafeln.

Bromakrylsäure $CHBr:CH.CO_2H$ (**WAGNER**, **TOLLENS**, A. 171, 340). Identisch mit α -Säure (**WALLACH**, A. 193, 57). *Bildung*. Aus $\alpha\beta$ -Dibrompropionsäure (die weit als α -Dibrompropionsäure zerfällt) und alkoholischem Kali. *Darstellung*. 23 g 87 procentiges KHO werden in 200 g Alkohol (90°) gelöst, die Lösung vom Bodensatz abgeseiht und 40 g $\alpha\beta$ - $C_3H_4Br_2O_2$ zugesetzt. Man kocht auf und filtrirt noch warm. Beim Abkühlen krystallisirt $KC_3H_3BrO_2$, das man durch Umkrystallisiren aus Wasser reinigt. Die freie Säure gewinnt man aus dem Kaliumsalz durch Versetzen mit H_2SO_4 und Ausschütteln mit Aether. Die Einwirkung des Kalis auf Dibrompropionsäure ist eine zu heftige, so erhält man statt β -Akrylsäure eine Gallerte von α -Akryleoloid $(C_3H_4O_2)_x$. Der Körper ist unlöslich in Wasser, in Aether, löst sich in concentrirter NH_3 und wird daraus durch HCl nicht gefällt (357). — Große quadratische Tafeln. Schmelzp.: 69—70°. Zersetzt sich beim Erhitzen. Geht beim Aufbewahren am Lichte in einen braunschwarzen, in Wasser, in Alkalien leicht löslichen Syrup über, unter Abgabe von HBr. Beim Stehen zerfällt die Masse, auch unter Abschluss des Lichtes, entsteht β -Akryleoloid $(C_3H_4O_2)_x$. Eine Masse, die sich leicht in conc. NH_3 löst und daraus durch Säuren in Flocken

gefällt wird (W., T., A. 171, 357). — β - $C_3H_5BrO_2$ verbindet sich mit rauchende bei 100° zu β -Dibrompropionsäure.

$NH_4.C_3H_5BrO_2$. Blättchen. — $Na\bar{A} + H_2O$. Sehr leicht lösliche Warzen. — $K\bar{A}$. Recht Blätter, löslich in Alkohol, schwer in Wasser. — $Ca\bar{A}_2 + 4H_2O$. Seidenglänzende Nadeln. $Sr\bar{A}_2 + H_2O$ (?) — $Ba\bar{A}_2 + 4H_2O$. Mikroskopische rhombische Tafeln, in Alkohol und Wasser, leicht löslich. — $Zn\bar{A}_2$. Mikroskopische Tafeln; schwer löslich in Alkohol. — Blättchen. — $Ag\bar{A}$. Glänzende Blättchen, in Wasser schwer löslich.

Aethylester $C_2H_5.C_3H_5BrO_2$. Siedep.: 155—158,5. Geht beim Erwärmen unter Abgabe von C_2H_5Br in γ -Akrylcolloid $(C_3H_4O_2)_x$ über, ein amorpher Körper, der nicht in NH_3 auflöst, sondern darin nach längerer Zeit zu einer schleimigen, in unlöslichen, Masse aufschwillt.

β -Bromakrylsäure $CHBr:CH.CO_2H$ entsteht aus Tribrommilchsäure-Trichloräther bei der Reduktion mit Zink und Salzsäure (WALLACH, A. 193, 55). — Nadeln. Schmelzp.: 115—116°.

β -Dibromakrylsäure $C_3H_2Br_2O_2$. *Bildung.* Beim Eintragen von Mucobrom $C_4H_5Br_2O_8$ in mit Wasser angerührtes Barythydrat (JACKSON, HILL, B. 11, 1673). $C_4H_5Br_2O_8 + H_2O = C_3H_2Br_2O_2 + CH_2O_2$ (Ameisensäure). Aus Brompropionsäure C_3H_5Br und HBr (HILL, B. 12, 660). — Beim Kochen von Tribrombernsteinsäure mit Wasser (A. 195, 70). $C_4H_5Br_3O_4 = CO_2 + HBr + C_3H_2Br_2O_2$. — Kleine rhombische Schmelzp.: 85—86°; siedet unter theilweiser Zersetzung bei 243—250° (P.). 10 Thle. der wässrigen Lösung halten bei 20° 3,355 Thle. Säure (P.). Sehr leicht löslich in Alkohol, $CHCl_3$, etwas schwerer in Benzol. Verflüchtigt sich langsam mit den Dämpfen. Zerfällt beim Kochen mit überschüssigem Barytwasser in CO_2 , Brom C_3H_5Br und Malonsäure $C_3H_4O_4$. $C_3H_2Br_2O_2 = C_2HBr + CO_2 + HBr$. — $C_3H_2Br_2O_2 + 2H_2O = C_3H_4O_4 + 2HBr$. Verbindet sich sehr langsam mit rauchender Bromwasserstoffsäure (P.). — $Ca.(C_3H_2Br_2O_2)_2 + 3\frac{1}{2}H_2O$. Nadeln, in kaltem Wasser nicht sehr leicht löslich (P.). — $Ba\bar{A}_2 + 2\frac{1}{2}H_2O$. Kleine viereckige Tafeln (P.). Hält $2H_2O$ (HILL, B. 12, 660). $Pb\bar{A}_2$. Breite rhombisch-blättrige Krystalle. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in $CHCl_3$. — $Ag\bar{A}$. Lange Nadeln.

Aethylester $C_2H_5.C_3H_2Br_2O_2$. *Darstellung.* Aus der Säure mit Alkohol und concentrirter Schwefelsäure (PETRI). — Flüssig; siedet unter geringer Zersetzung bei 210° (i. D.).

Chlorbromakrylsäure $C_3H_2ClBrO_2$. *Bildung.* Aus Brompropionsäure und HCl (HILL, B. 12, 660). — Schmelzp.: 70°.

Bromjodakrylsäure $C_3H_2JBrO_2$. *Bildung.* Aus Brompropionsäure und HJ (HILL, B. 12, 660). — Schuppen. Schmelzp.: 110°.

β -Amidoakrylsäure $CH(NH_2):CH.CO_2H$ (?). *Bildung.* Aus β -Chlorakrylsäure und alkoholischem NH_3 bei 100° (PINNER, BISCHOFF, A. 179, 97).

Parakrylsäure $(C_3H_4O_2)_x$ (?). *Bildung.* Aus α -Chlorpropionsäureester und alkoholischem KCy bei 130° (KARETNIKOW, Z. 9, 116). — Kurze Prismen; Schmelzp.: 180°. Giebt mit $FeCl_3$ einen braunrothen Niederschlag.

Eine andere **Parakrylsäure** $(C_3H_4O_2)_x$ entsteht bei kurzem Kochen einer wässrigen Lösung von β -Jodpropionsäure mit etwas überschüssigem Silberoxyd, bis die Lösung färbt, und metallisches Silber auszuscheiden beginnt. Das Filtrat wird durch H_2S silbert, im Wasserbade verdunstet und der Rückstand aus Alkohol umkrystallisirt. Die Säure bildet sich auch bei mehrtägigem Stehen von Hydrakrylsäure $C_3H_6O_3$ mit Br_2 (KLIMENKO, Z. 12, 102). — Kleine Krystalle; Schmelzp.: 68—69°. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in heißem. Verbindet sich bei 150° mit HJ zu β -Jodpropionsäure.

$Na_2.C_6H_8O_5$. Undeutlich krystallinisch. Zerfließlich. Schmilzt nicht bei 180°. Bleisalz ist in Wasser löslich.

2. Säuren $C_4H_6O_2$. 3 isomere Formen.

1. **α -Crotonsäure** $CH_3.CH:CH.CO_2H$. *Vorkommen.* Im rohen Holzeisig (KROGRODZKI, B. 11, 1359). — *Bildung.* Durch Kochen von Cyanallyl mit Kalilauge (KÖRNER, A. 125, 273); bei der Destillation der β -Oxybuttersäure $CH_3.CH(OH).CH_2.CO_2H$ (WISLICENUS, Z. 1869, 325); beim Kochen von α -Brombuttersäureester mit alkoholischem Kali (HELL, LAUBER, B. 7, 560). — Zur Darstellung der Säure eignen sich die zuletzt angegebenen Reaktionen. — Krystallisirt aus heißem Wasser in Nadeln, bei 180° über Schwefelsäure in monoklinen Prismen. Schmelzp.: 72°; Siedep.: 180° (185° cor., 189° i. D.). Löslich in 12,07 Thln. Wasser bei 15° (BULK, A. 139,

2,47 Thln. bei 19° (KEKULÉ, A. 161, 112). — Natriumamalgam ist ohne Wirkung auf Crotonsäure. Verbindet sich direkt mit (2 Atomen) Brom zu $\alpha\beta$ -Dibrombuttersäure. Verbindet sich mit rauchender Bromwasserstoffsäure bei 100° zu α - und wenig β -Brombuttersäure. Ebenso mit HJ (HEMILIAN, A. 174, 324). Diese Additionsprodukte werden durch Natriumamalgam in Buttersäure übergeführt (ALBERTI, B. 9, 1195). Zerfällt beim Schmelzen mit Kali in 2 Moleküle Essigsäure. Concentrirte Salpetersäure oxydirt zu Essigsäure und Oxalsäure; Chromsäuregemisch zu Aldehyd und Essigsäure (KEKULÉ, A. 162, 315).

Salze: CLAUS, A. 131, 62. $Na.C_4H_7O_2$. Krystalle, sehr leicht löslich in Wasser, löslich in 7,26 Thln. Alkohol (97°) bei 14° (BULKE). — Ka . Mikroskopische Krystalle; sehr zerbrechlich. — ZnA , + 2H₂O. Schöne Krystalle (ALBERTI, B. 9, 1194). — PbA_2 . Nadeln. — AgA . Dünner Niederschlag; sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem, daraus in Körnern anschließend.

Methylester $C_4H_7.C_4H_7O_2$. Siedep.: 120,7°; spec. Gew. = 0,9806 bei 4° (KAHLER, B. 12, 311).

Aethylester $C_4H_7.C_4H_9O_2$. Siedep.: 142–143° (KRÄMER, GRODZKI).

Chlorid $C_4H_7.OCl$. Siedep.: 123–128° (PAWLOWSKY, B. 5, 331).

Nitril (Allylcyanid) $C_4H_7.N \equiv CH_2.CH:CH.CN$. *Bildung*. Aus Jodallyl und KCN (CLAUS, A. 131, 58; RINNE, TOLLENS, A. 159, 105). — Bei der Gährung des rohen myronischen Kaliums (im Senfsamen), oder beim Fällen des myronsaures Salzes mit Silbernitrat und Zerlegen des Niederschlages mit H₂S. Durch Stehen von Senföl (Rhodanallyl) mit Wasser (WILL. KÖRNER). Bleibt Chlorallyl mit Cyankalium und Alkohol (von 40–45°) 4 Wochen lang stehen, so bilden sich Cyanallyl-Alkoholat, Propylenecyanid $C_4H_7.CH(CN)_2$, Brenzweinsäure $C_4H_5O_4$ und Triallylamin $(C_3H_5)_3N$. Mit wässrigem Cyanallum und Chlorallyl entstehen in der Kälte nur Cyanallyl und Brenzweinsäure (PINNER, B. 12, 2053). Angenehm lauchartig riechende Flüssigkeit; Siedep.: 119° (cor.); spec. Gew. = 0,8491 bei 0°; = 0,8351 bei 15° (R., T.); = 0,8308 bei 12,8° (gegen Wasser 16°; W., K.). Gibt beim Verseifen mit Kalilauge Crotonsäure. Bleibt Cyanallyl mit rauchender Salzsäure über Nacht stehen, so wird Crotonsäureamid (?) gebildet, erwärmt es aber 1–2 Stunden lang mit rauchender Salzsäure auf 50–60°, so entsteht Chlorbuttersäure (PINNER). Bei der Einwirkung von Jodallyl auf KCN sollte das Nitril β -Crotonsäure entstehen $CH_3:CH.CH_2J + KCN \rightarrow CH_3:CH.CH_2.CN + KJ$. Es tritt aber bei dieser Reaktion eine Umlagerung ein. $CH_3:CH.CH_2.CN \rightarrow CH_3.CH:CH.CN$. Ergibt sich dies nicht nur aus dem Umstande, dass das Cyanallyl durch Alkalien in Crotonsäure übergeht, sondern auch aus dem Verhalten des Cyanallyls gegen Oxydationsmittel. Durch Chromsäure wird Cyanallyl, ebenso wie Crotonsäure, zu Essigsäure oxydirt; mit Salpetersäure entsteht daneben noch Oxalsäure. Jodallyl und Allylalkohol geben aber bei der Oxydation keine Essigsäure, sondern nur CO₂ und Ameisensäure (KEKULÉ, RINNE, B. 6, 386).

Nach PINNER (B. 12, 2056) kommt dem Cyanallyl die Formel $CH_3:CH.CH_2.CN$ zu. Bei der Einwirkung von Kalilauge und Salzsäure keine Umlagerung statt, sondern die gebildete Crotonsäure $CH_3:CH.CH_2.CO.H$ nimmt im Momente des Freiwerdens HCl resp. H₂O auf und bildet β -Chlorbuttersäure $CH_3.CHCl.CH_2.CO.H$ und β -Oxybuttersäure $CH_3.CH(OH).CH_2.CO.H$, welche sich weiter zerlegen. Die β -Chlorbuttersäure zerfällt in der That leicht in HCl und Crotonsäure $CH_3.CH:CH.CO.H$.

Cyanallyl-Alkoholat (β -Aethoxybuttersäurenitril) $C_4H_7.N.C_2H_5O \rightarrow CH_3.CH(OH).CH_2.CN$. *Bildung*. Beim Kochen von Jodallyl mit KCN und Alkohol (RINNE, B. 6, 389). — Siedep.: 173–174°. Zerfällt beim Kochen mit Kali in Alkohol, Cyansäure und NH₃; aber beim Erwärmen mit concentrirter Salzsäure in NH₃ und Aethoxybuttersäure.

Cyanallyl-Allylalkoholat $C_4H_7.N.C_3H_7.OH$ (RINNE, TOLLENS, Z. 1870, 301). *Bildung*. Aus Chlorallyl CH_2Cl , KCN und Allylalkohol. — Siedep.: 56–60°.

Isocnitril $CH_3.CH:CH.NC$ oder $CH_3:CH.CH.NC$ (?). *Bildung*. Aus Jodallyl und KCN (LIEKE, A. 112, 316). — Unangenehm riechende Flüssigkeit; Siedep.: 90–100°, spec. Gew. = 0,794 bei 17°. In Wasser etwas löslich. Zerfällt mit Alkalien in Ameisensäure und Allylamin (?).

Aldehyd $CH_3.CH:CHCHO$ (KEKULÉ, A. 162, 92). *Bildung*. Aus Acetaldehyd durch Condensation, unter Wasseraustritt, vermittelt Salzösungen („Aldehydäther“ (RINNE, A. Sp. 1, 117) $ZnCl_2$, „Akralddehyd“, BAYLE, A. 117, 111) oder wenig Salzsäure $COCl_2$ u. s. w. (KEKULÉ). Daher auch im Vorhande des Rohspiritus (KRÄMER, B. 4, 75). — Bei der Destillation einer Lösung von Bromäthylen $C_2H_4Br_2$ in concentrirter Schwefelsäure mit Wasser (ZEISEL, A. 191, 369). Ebenso aus Acetylen und Schwefelsäure (LAGERMARK, ELTEKOW, B. 10, 687; B. 11, 74). — *spec. Gew.* Man

setzt zu reinem Aldehyd sehr wenig ZnCl_2 und einige Tropfen Wasser und erhitzt 1—2 Tage lang auf 100° . Der unveränderte Acetaldehyd wird abdestillirt und der Rückstand mit Wasser destillirt. Das mit dem Crotonaldehyd übergangene Wasser giebt, für sich destillirt, noch etwas Crotonaldehyd. — Man erhitzt 24 Stunden lang 10 Vol. Acetaldehyd mit 1 Vol. concentrirter wässriger Natriumacetatlösung auf 100° (LIEBEN, ZEISEL, M. 1, 820. — Anfangs obstartet dann höchst stechend riechende Flüssigkeit; Siedep.: $104\text{--}105^\circ$; spec. Gew. = 1,033 bei 0° (B.). In Wasser ziemlich löslich. Zieht aus der Luft Sauerstoff an. Reducirt Silberoxyd, dabei in Crotonsäure übergehend. — Bleibt Crotonaldehyd mit Salzsäuregas in der Kälte stehen, so entsteht β -Chlorbuttersäure-Aldehyd. — PCl_5 erzeugt Dichlorbutylen $\text{C}_4\text{H}_6\text{Cl}_2$ (Siedep.: $125\text{--}127^\circ$. S. 324). Verbindet sich mit Brom zu Dibrombuttersäurealdehyd $\text{C}_4\text{H}_6\text{Br}_2\text{O}$, einem Oele, das bei -35° nicht erstarrt und nicht unzerstört flüchtig ist. — Von Natriumamalgam, Zn und HCl, wird Crotonaldehyd verharzt; mit Essigsäure und Eisen entstehen Butyraldehyd, Normalbutylalkohol und Crotylalkohol $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ (LIEBEN, ZEISEL).

Crotonaldehyd-Chloräthyl $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}.\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}=\text{CH}_3.\text{CH}:\text{CH}.\text{CHCl}(\text{OC}_2\text{H}_5)$. *Bildung.* Durch Kochen von Dichlorbutylen $\text{C}_4\text{H}_6\text{Cl}_2$ mit alkoholischem Kali, neben $\text{C}_4\text{H}_5\text{Cl}$ (KEKULÉ, A. 162, 99). — Siedep.: $133\text{--}135^\circ$.

Essigsaurer Crotonaldehyd $\text{C}_4\text{H}_6(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$. *Bildung.* Aus Crotonaldehyd und Essigsäureanhydrid bei 130° (LAGERMARK, ELTEKOW, Z. 11, 79). — Flüssig; riecht nach Fuselöl; Siedep.: $205\text{--}210^\circ$, $150\text{--}160^\circ$ bei 20 mm; spec. Gew. = 1,05 bei 14° . Identisch mit zweifach-essigsauerm Aldol (?) Zerfällt beim Erwärmen mit Wasser leicht in Crotonaldehyd und Essigsäure.

α -Chlorcrotonsäure $\text{C}_4\text{H}_5\text{ClO}_2 = \text{CH}_3.\text{CH}:\text{CCl}.\text{CO}_2\text{H}$ (?). *Bildung.* Beim Behandeln von Trichlorbuttersäure (aus Butyrylchloral) mit Zink und Salzsäure (KRÄMER, PINNER, A. 158, 37) oder besser mit Zinkstaub und Wasser (SARNOW, A. 164, 93). Aus Butyrylchloral und alkoholischem Kali entsteht α -Chlorcrotonsäureäthylester (WALLACH, A. 11, 301). — *Darstellung.* 29 g Butyrylchloral werden mit 42 g gelbem Blutlaugensalz und 500 Wasser gekocht, bis alles Blutlaugensalz verschwunden ist. Man säuert mit verdünnter Schwefelsäure an und zieht mit Aether die freie Chlorcrotonsäure aus (WALLACH, B. 10, 1530). Lange Nadeln; Schmelzp.: $97,5^\circ$ (KAHLBAUM, B. 12, 2338); Siedep.: 212° (SARNOW). 100 Thle. der wässrigen Lösung halten bei $12,5^\circ$ 1,97 Thl. Säure (KAHLBAUM). Sublimirt leicht. Mit Wasserdämpfen etwas schwerer flüchtig als Chlorisocrotonsäure. Wird beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge nicht verändert. Mit Natriumamalgam entsteht Crotonsäure.

Salze: SARNOW. — NH_4A . Blättchen oder sechsseitige Tafeln. Sublimirbar. — NaA (100°). — KA . Blättchen (aus Alkohol). — CaA_2 . — BaA_2 . Blättchen. In Wasser leicht löslich als das Calciumsalz. — $\text{PbA}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Blättchen. Schmilzt über 100° . — CuA_2 . Blättchen. Scheidet beim Erwärmen mit Wasser das basische Salz $\text{CuA}_2 + \text{Cu}(\text{OH})_2$ ab, welches ein amorphes, hellblaues, in Wasser unlösliches Pulver bildet. — AgA . Lange, sehr beständige Nadeln. Ziemlich schwer löslich in Wasser.

Methylester $\text{CH}_3.\text{C}_4\text{H}_4\text{ClO}_2$. Siedep.: $160,8^\circ$; spec. Gew. = 1,0933 bei 4° (KAHLBAUM, B. 12, 344).

Äthylester $\text{C}_2\text{H}_5.\text{C}_4\text{H}_4\text{ClO}_2$. Siedep.: 176° (SARNOW), $176\text{--}178^\circ$ (WALLACH).

Chlorid $\text{C}_4\text{H}_4\text{ClO}.\text{Cl}$. Scharf riechende Flüssigkeit; Siedep.: 142° (SARNOW). Giebt mit (2 Mol.) Cyankalium in der Kälte cyancrotonsäures Kalium.

Amid $\text{C}_4\text{H}_4\text{ClO}.\text{NH}_2$. *Bildung.* Aus dem Chlorid und wässrigem Ammoniak (SARNOW); beim Einleiten von Ammoniak in eine Lösung von blausauerm Butyrylchloral in absoluten Alkohol. $\text{C}_4\text{H}_5\text{Cl}_3\text{O}.\text{CNH} + 4\text{NH}_3 = \text{C}_4\text{H}_4\text{ClO}.\text{NH}_2 + 2\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_4\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ (PINNER, KLEIN, B. 11, 1488). — Blättchen; Schmelzp.: 107° ; Siedep.: $230\text{--}240^\circ$ (SARNOW). Schmelzp.: 112° (P., K.). Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol.

Nitril $\text{C}_4\text{H}_4\text{ClN}$. *Bildung.* Aus dem Amid und P_2O_5 (SARNOW). — Aetherisch riechende Flüssigkeit; Siedep.: 136° .

Aldehyd $\text{C}_4\text{H}_5\text{ClO} = \text{CH}_3.\text{CH}:\text{CCl}.\text{COH}$ (?). *Bildung.* Bei der Einwirkung von Chlor auf alkoholhaltigen Aldehyd, neben Butyrylchloral (PINNER, A. 179, 3). — Flüssigkeit; Siedep.: $147\text{--}148^\circ$. Verbindet sich mit Brom in der Kälte zu Chlordibrombuttersäurealdehyd $\text{C}_4\text{H}_5\text{ClBr}_2\text{O}$. Beim Erwärmen mit Brom entsteht Chlortribrombuttersäurealdehyd $\text{C}_4\text{H}_5\text{ClBr}_3\text{O}$ (PINNER, B. 8, 1323).

β -Chlorcrotonsäure, Chlortetrakrylsäure $\text{C}_4\text{H}_5\text{ClO}_2 = \text{CH}_3.\text{CCl}:\text{CH}.\text{CO}_2\text{H}$. *Bildung.* Acetylessigäther $\text{CH}_3.\text{CO}.\text{CH}_2.\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ giebt mit überschüssigem Phosphorchlorid PCl_5 die Chloride der β -Chlorcrotonsäure und der Chlorisocrotonsäure. Zersetzt man diese Chloride mit Wasser und destillirt, so verflüchtigt sich mit den Wasserdämpfen zunäch-

crotonsäure und dann β -Chlorcrotonsäure (GEUTHER, Z. 1871, 237). — Feine lange oder monokline Säulen; schmilzt unzersetzt bei $94-94.5^\circ$; Siedep.: $206-211^\circ$ (G.). löst sich in 35,2 Thln. Wasser von 19° (G.); in 44,4 Thln. Wasser von 12.5° (M., B. 12, 2337). Wird von Natriumamalgam in Crotonsäure übergeführt. Zerm Kochen mit Kalilauge in Salzsäure und Tetrolsäure $C_4H_4O_2$.

ze: GEUTHER. — $Na.C_4H_3ClO_2 + \frac{1}{2}H_2O$. Dünne, blättrige Krystalle, in Wasser ungelöst. — BaA_2 . Rhombische Oktaeder. 1 Thl. löst sich in 2,2 Thln. Wasser von 18° . — $+ H_2O$. Kleine, dicke, blaue Krystalle.

chylester $C_7H_5.C_4H_3ClO_2$. Aromatisch riechende Flüssigkeit. — Siedep.: 184° (M., B. 9, 1209). spec. Gew. = 1,111 bei 16.5° .

chlor- α -Crotonsäure $C_4H_3Cl_2O_2 = CH_3.CCl:CCl.CO_2H$. *Bildung.* Beim Kochen chlorbuttersäure (aus Butyrylchlorid) mit (2 Mol.) Kali (GARZAROLI, B. 9, 1209).

romcrotonsäure $C_4H_3BrO_2 = CH_3.CH:CH.Br.CO_2H$ (?). *Bildung.* Beim Behandeln von Dibrombuttersäure (aus Buttersäure) mit (2 Mol.) alkoholischem Kali oder auch beim Kochen der Dibrombuttersäure (MICHAEL, NORTON, Am. — Lange Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 106.5° . Destillirt nicht unzersetzt. Löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Benzol, schwerer in CS_2 . Setzt sich direkt mit Brom.

Kaliumsalz löst sich leicht in Alkohol. — $Ba.C_4H_3BrO_2 + 2H_2O$. Tafeln. — Fällt in Nadeln nieder. Zersetzt sich rasch beim Kochen unter Abscheidung von AgBr.

romcrotonsäure $CH_3.CBr:CH.CO_2H$ (?). *Bildung.* Beim Behandeln von Dibrombuttersäure (aus Crotonsäure und Brom) mit (2 Mol.) alkoholischem Kali (MICHAEL, NORTON). — Lange Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 92° . Ziemlich löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und CS_2 . Wird von Natriumamalgam in Crotonsäure übergeführt. Verbindet sich direkt mit Brom. — $Ca.C_4H_3BrO_2 + 2H_2O$. Rhombische Tafeln, leicht löslich in Wasser. — $BaA_2 + 3\frac{1}{2}H_2O$. Tafeln, leicht löslich in Wasser. — AgA. Lichtbeständige Nadeln, unlöslich in kaltem Wasser.

mercrotonsäure $C_4H_3(CN)O_2$. *Bildung.* Man löst 2 Mol. KCN in wenig Wasser, 1 Mol. α -Chlorcrotonsäure hinzu und so viel Alkohol, das alles in Lösung geht.

Stunden wird vom KCl abfiltrirt. Das Filtrat hinterlässt beim Verdunsten cyanurisches Kalium (CLAUS, A. 191, 69). — $KC_4H_3NO_2$. Kleine Krystalle. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Ag.C_4H_3NO_2$. Unbeständiger, klumpiger Niederschlag. — Die freie mercrotonsäure scheint nicht zu existiren; an ihrer Stelle entsteht sofort Crotonon- H_2O .

-Crotonsäure, Isocrotonsäure (Quartenylsäure) $CH_3:CH.CH_2.CO_2H$ (GEUTHER, Z. 1871, 242). *Vorkommen.* Im rohen Holzeisig (KRÄMER, GRODZKI, B. 11, 1871, 242). — *Bildung.* Aus β -Chlor- β -Crotonsäure mit Natriumamalgam (GEUTHER). — Chylester entsteht beim Kochen von Brombuttersäureester mit Silber (?) (HELLER, Z. 1871, 242). — Stechend nach Buttersäure riechendes Oel, wird bei -15° fest. Siedep.: 171.9° (cor.); spec. Gew. = 1,018 bei 25° (GEUTHER). Mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar. — Geht beim anhaltenden Erhitzen auf $170-180^\circ$ in Crotonsäure über (HEMILIAN, A. 174, 322), beim Schmelzen mit Kali entstehen daher Crotonsäure ebenso 2 Mol. Essigsäure, wie aus der α -Säure. Verbindet sich direkt mit Brom zu Brombuttersäure, welche aber bei der Einwirkung von Basen in HBr und Crotonsäure zerfällt. Durch Natriumamalgam geht die Brombuttersäure in Crotonsäure über. Auf β -Crotonsäure ist Natriumamalgam ohne Wirkung (FITTIG, B. 1871, 242).

ze: GEUTHER. — $Ca(C_4H_3O_2)_2 + 2H_2O$. Sehr leicht lösliche Nadeln oder Blättchen. — $+ 2H_2O$. Kleine Krystalle, in Wasser sehr leicht löslich. — $PbA_2 + H_2O$. Feine Nadeln, die bei 68° schmelzen. — AgA. Käsiges Niederschlag, in Wasser fast unlöslich.

chylester $C_7H_5.C_4H_3O_2$. Siedep.: 136° ; spec. Gew. = 0,927 bei 19° (GEUTHER).

chlor- β -Crotonsäure $CH_3.CCl.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Das Chlorid dieser Säure in größerer Menge, neben dem Chlorid der β -Chlor- α -Crotonsäure, bei der Einwirkung von PCl_5 auf Acetessigsäure (GEUTHER, FRÖLICH, Z. 1869, 270). — Destillirt mit Wasserdämpfen in Nadeln über; krystallisirt aus Wasser in vierseitigen mit schiefer Endfläche. Schmelzp.: 59.5° ; Siedep.: 194.8° (cor.); sublimirt schon bei 100° Temperatur. Löslich in 79 Thln. Wasser bei 7° (F.).

ze: FRÖLICH. — $NH_4.C_4H_3ClO_2.C_4H_3ClO_2 + H_2O$. — $NaA + \frac{1}{2}H_2O$. Atlasglänzende Krystalle, in Wasser und Alkohol sehr löslich. — $KA + H_2O$. Kleine Tafeln und Nadeln. — $MgA_2 + 5H_2O$. Dünne, monokline Tafeln. — $CaA_2 + 3H_2O$. Tetragonale Prismen, leicht löslich. — $BaA_2 + 2H_2O$. Vierseitige Prismen oder Tafeln, in Wasser leicht löslich.

löslich. — $\text{Zn}\bar{\text{A}}_2 + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Rhombische Tafeln, in Wasser ziemlich leicht löslich. — $\text{Ti}\bar{\text{A}} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Monokline Tafeln. — $\text{Pb}\bar{\text{A}}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$. Nadeln, in Wasser ziemlich schwer löslich. — $+ 2\text{H}_2\text{O}$. Rhombische Tafeln. — $\text{Co}\bar{\text{A}}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Ni}\bar{\text{A}}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ bilden in Wasser lösliche rhombische Tafeln. — $\text{Cu}\bar{\text{A}}_2 + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Grüne Krystalle. — $\text{Ag}\bar{\text{A}}$. Krystall Niederschlag, in kaltem Wasser fast unlöslich. Aus heißem Wasser scheiden sich gelbe Blättchen ab, die am Lichte sich rasch schwärzen.

Methylester $\text{CH}_3\cdot\text{C}_4\text{H}_4\text{ClO}_2$. Siedep.: $142,4^\circ$ (cor.); spec. Gew. = 1,143 (FRÖLICH).

Aethylester $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{C}_4\text{H}_4\text{ClO}_2$. Siedep.: $161,4^\circ$ (cor.); spec. Gew. = 1,113 (FRÖHLICH).

3. **Methakrylsäure** $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{CH}_2 \end{matrix} \text{C}\cdot\text{CO}_2\text{H}$. *Vorkommen*. In geringer Menge im R Kamillenöle (KOPP, A. 195, 82). — *Bildung*. Aus Oxyisobuttersäureester ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5$) und PCl_5 entsteht Methakrylsäureester (FRANKLAND, DUPPA, A. 136). Beim Kochen von Citra- oder Mesabrombrenzweinsäure mit Alkalien (SWARTS, 721; PREHN, A. 188, 42). $\text{Na}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{BrO}_4 = \text{Na}\cdot\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_2 + \text{NaBr} + \text{CO}_2$. Entsteht viel Oxyisobuttersäure, beim Kochen von 1 Thl. Bromisobuttersäure mit 25 Thln. (THOMSON, A. 200, 86). — *Darstellung*. Die Lösung von Citrakonsäureanhydrid in $1\frac{1}{2}$ -fachen Vol. rauchender Bromwasserstoffsäure bleibt einige Tage stehen. Man filtrirt ab, bildet Citrabrombrenzweinsäure ab, kocht sie mit überschüssiger Soda, säuert mit E und destillirt (FITTIG, LANDOLT, A. 188, 81).

Lange Prismen; Schmelzp.: 16° ; Siedep.: $160,5^\circ$ (i. D.). Die frisch destillirt trübt sich milchig und scheidet kleine Mengen eines amorphen Pulvers ab. In ziemlich leicht löslich. Giebt beim Schmelzen mit Kali Propionsäure. Verbindet sich schon bei 0° mit Bromwasserstoffsäure zu einem krystallisirten Additionsprodukt, aber sofort in ein Oel übergeht, welches zu einem amorphen Harze (polymere) eintrocknet. Verbindet sich mit HJ zu Jodisobuttersäure. Von Natriumamalgam in Isobuttersäure übergeführt (PAUL, A. 188, 52). — $\text{Ca}(\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_2)_2$. Nadeln, in Wasser leicht löslich (PREHN). — $\text{Ag}\bar{\text{A}}$. Kleine Krystalle, in kaltem Wasser in heißem ziemlich leicht löslich (P.).

Polymere Methakrylsäure $(\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_2)_x$. *Bildung*. Methakrylsäure geht bei Erwärmen im Rohre auf 130° völlig in die polymere Modifikation über, ebenso, wenn sie mit kalter Salzsäure in Berührung bleibt (ENGELHORN, A. 200, 70). — Porzellankugeln quillt in kaltem Wasser nach und nach auf, ohne sich völlig zu lösen. Die Flüssigkeit scheidet beim Erwärmen eine undurchsichtige Masse ab. Schwache Aeufserst beständig. Wird von rauchender Salpetersäure, CrO_3 , schmelzendem Kaliumcentrirter Schwefelsäure kaum angegriffen. Unlöslich in allen indifferenten Lösungsmitteln. Zersetzt sich oberhalb 300° ohne zu schmelzen und ohne Methakrylsäure zu regeneriren. Löst sich langsam aber völlig in NH_3 ; die ammoniakalische Lösung mit CaCl_2 und BaCl_2 gummiartige Niederschläge [$\text{Ca}(\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_2)_2 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ (bei 20°)], [$\text{Ba}(\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_2)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ (bei 200°)].

Chlormethakrylsäure $\text{C}_4\text{H}_5\text{ClO}_2$. *Bildung*. Aus Trichlorbuttersäure (aus Citrakonsäure) mit Zinkstaub und Salzsäure (GOTTLIEB, J. pr. [2] 12, 19); beim Erhitzen wässrige Lösung von citradichlorbrenzweinsäure Alkalien (SWARTS), daher auch durch Einleiten von Chlor in eine wässrige Lösung von citrakonsäurem Natrium (MORAWSKI, J. pr. [2] 12, 369). — Lange Nadeln, mit Wasserdampf leicht flüchtig. Schmelzp.: 155° .

Salze: MORAWSKI, J. 1876, 534. — $\text{K}\cdot\text{C}_4\text{H}_4\text{ClO}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Undeutlich krystallin in Alkohol. — $\text{Ca}\bar{\text{A}}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$. Nadeln, leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $\text{Ba}\bar{\text{A}}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. Lange Prismen, leicht löslich in Wasser. Verwittert rasch (GOTTLIEB). — $\text{Pb}\bar{\text{A}}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Dichter Niederschlag, der sich beim Stehen in kleine undeutliche Krystalle umwandelt. — $\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_4\text{ClO}_2)_2\cdot\text{Cu}(\text{OH})_2$. Hellblauer, pulveriger Niederschlag. — $\text{Ag}\bar{\text{A}}$. Niederschlag, der sich aus siedendem Wasser in flachen Nadeln löst.

Aethylester $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{C}_4\text{H}_4\text{ClO}_2$. Siedep.: $155\text{—}158^\circ$ (M.).

Dichlormethakrylsäure $\text{C}_4\text{H}_4\text{Cl}_2\text{O}_2$. *Bildung*. Beim Kochen von Trichlorbuttersäure (aus Citrakonsäure) mit überschüssigem Alkali (GOTTLIEB, J. pr. [2] 12, 19). Lange, feine Prismen; sublimirt in Nadeln. Schmelzp.: 64° ; Siedep.: $215,5^\circ$. Sehr heftig auf die Epidermis. Geht durch Natriumamalgam in Isobuttersäure über ($\text{Na}\cdot\text{C}_4\text{H}_3\text{Cl}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$). Nadeln. — $\text{K}\bar{\text{A}} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Rhomboëdrische Krystalle (MORAWSKI, J. 1876, 535). — $\text{Ca}\bar{\text{A}}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. In Wasser leicht lösliche Nadeln. Zersetzt sich bei 100° in $\text{Pb}\bar{\text{A}}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Nadeln; schmilzt bei 100° . — $\text{Cu}\bar{\text{A}}_2$. Intensiv grün, wenig löslich in Wasser, noch weniger in heißem (M.). — $\text{Ag}\bar{\text{A}}$. Schwer löslicher Niederschlag; krystallin in heißem Wasser in ziemlich langen Nadeln.

methakrylsäure $C_4H_5BrO_2$. *Bildung.* Beim Kochen von Citra- oder Mesa-zweinsäure mit ätzenden oder kohlensauen Alkalien (KEKULÉ, A. Spl. 2, 97).
 $= C_4H_5BrO_2 + HBr + CO_2$. Man verdampft die genau (mit K_2CO_3) neutra-
 lung auf dem Wasserbade zur Trockne und entzieht dem Rückstande durch ab-
 kochen das methakrylsäure Salz (FRIEDRICH, A. 203, 354). — Lange, platte
 Schmelzp.: 65° (K.); Siedep.: $228-230^\circ$ (CAHOUS, A. Spl. 2, 347). Leicht
 heißem Wasser, schwerer in kaltem. Riecht nach Buttersäure. Beim Behan-
 Natriumamalgam entsteht Isobuttersäure (SWARTS, A. 171, 181). Zerfällt
 tzen mit Kalilauge auf $160-170^\circ$ in (Silber fallendes) Allylen, CO_2 , CH_4 und
 . I. $C_4H_5BrO_2 = CO_2 + C_2H_4 + HBr$; — II. $C_4H_5BrO_2 + 2H_2O = CO_2$
 $+ CH_4 + HBr$ (FRIEDRICH).

.: MORAWSKI, J. 1876, 533. — $NH_4.C_4H_5BrO_2.C_4H_5BrO_2$. — $Ca(C_4H_5BrO_2)_2 + 3H_2O$.
 $Cu(C_4H_5BrO_2)_2.Cu(OH)_2$. Hellblauer Niederschlag. — $Ag.C_4H_5BrO_2$. Kleine Nadeln.

ylester $C_4H_5.C_4H_5BrO_2$. Flüssig. Siedep.: $192-193^\circ$ (CAHOUS).

wirkt in der Kälte nicht auf Brommethakrylsäure ein. Bei 100° entsteht Tri-
 tersäure $C_4H_5Br_3O_2$, deren Alkalisalze beim Kochen mit Wasser in Brom-
 l Dibrommethakrylsäure $C_4H_5Br_2O_2$ zerfallen. Letztere bildet kaffeinartige
 ie verbindet sich erst bei 120° mit Brom zu Tetrabrombuttersäure $C_4H_5Br_4O_2$,
 zerfällt beim Kochen mit Alkalien in Brommetall und Tribrommethakryl-
 $C_4H_5Br_3O_2$, welche in langen Nadeln krystallisirt (CAHOUS).

$C_5H_9O_2$.

alikasäure. *Vorkommen.* In der Wurzel von Angelica Archangelica (BUCH-
 en Rohrzucker und Hydrocarotin (BRIMMER, A. 180, 269), aber ohne Tiglin-
 MIDT, B. 12, 253). Das Römisch-Kamillenöl (aus den Blüten von Anthemis
 rfällt beim Fraktioniren in wenig isobuttersaures Isobutyl (Siedep.: $147-148^\circ$),
 ures Isobutyl $C_4H_9O_2.C_4H_9$ (Siedep.: $177-178^\circ$), angelikasaures Amyl $C_5H_9O_2$.
 dep.: $200-201^\circ$), und tiglinsaures Amyl $C_5H_9O_2.C_5H_{11}$ (Siedep.: $204-205^\circ$).
 220° nicht unzersetzt siedende Antheil besteht aus den angelika- und tiglin-
 tern eines Hexylalkohols und des Anthemols $C_{10}H_{19}(OH)$ (KÖBIG, A. 195, 95).
 ng. Laserpitin zerfällt beim Kochen mit alkoholischem Kali in Angelikasäure
 rol (FELDMANN, A. 135, 236). — *Darstellung.* 1. Aus Angelikawurzel:
 ZENNER, A. 55, 317. — 2. Aus Römisch-Kamillenöl. Je 100 g Kamillenöl werden
 10stündiges Erhitzen mit 200 g Weingeist und 56 g Aetzkali verweift. Man destillirt
 d ab und destillirt den Rückstand, nach dem Ansäuern, mit Wasser. Das Destillat
 oda übersättigt, zur Trockne verdunstet und der Rückstand durch ein Gemisch gleicher
 concentrierter Schwefelsäure und Wasser zerlegt (KOPP, A. 195, 81). Die freien Säuren
 an Kalk und erhält durch Erwärmen der kalt gesättigten Lösung auf $60-70^\circ$
 erschlag von angelikasaurem Calcium, während das tiglinsäure Salz gelöst bleibt. In
 Wasser ist das letztere Salz schwer, angelikasaures Calcium sehr leicht löslich (PAGEN-
 195, 108).

cline, lange Säulen und Nadeln. Schmelzp.: $45-45,5^\circ$; Siedep.: 185° (i. D.)
 195, 84). Riecht gewürzhaft. In kaltem Wasser schwer, in heißem leicht
 eht durch anhaltendes Kochen in Tiglinsäure über, ebenso beim Erhitzen mit
 er Schwefelsäure auf 100° (DEMARÇAY, B. 9, 1933). Zerfällt beim Schmelzen
 ali in Essig- und Propionsäure. Geht beim Erhitzen mit HJ und rothem
 auf $180-200^\circ$ vollständig in Valeriansäure über (ASCHER, B. 2, 685). Natrium-
 ist ohne Wirkung. Verbindet sich direkt mit Brom zu Dibromvaleriansäure
 ei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure, in der Kälte, zu Bromvaleriansäure
 (PAGENSTECHER, A. 195, 109); ebenso mit HJ zu $C_5H_9JO_2$ (SCHMIDT). —
 $2H_2O$. Blättchen (MEYER, ZENNER, A. 55, 317). 100 Thle. der wässrigen Lösung
 17,5^g 23 Thle. wasserfreies Salz (KOPP, A. 195, 87). Die kalte concentrirte Lösung er-
 o — 70° vollständig; beim Erkalten löst sich das ausgeschiedene Salz wieder (KOPP).
 $4H_2O$. Sehr leicht löslich in Wasser (KOPP). — PbA_2 . Krystalle, schwer löslich
 — AgA . Kleine Krystalle (KOPP).

ylester $C_5H_9.C_5H_9O_2$. *Vorkommen.* Im Römisch-Kamillenöle. — Siedep.:
 (KOPP).

ylester $C_5H_{11}.C_5H_9O_2$. *Vorkommen.* Im Römisch-Kamillenöle. — Siedep.:
 (KOPP).

ikasäureanhydrid $(C_5H_9O_2)_2O$. Oel (CHIOZZA, A. 86, 259).

nsäure (Methylerotonsäure) $CH_3.CH:C(CH_3).CO_2H$. *Vorkommen.* An-
 ebunden im Crotonöl, neben flüchtigen und nicht flüchtigen Säuren (Myristin-).

Laurinsäure) (GEUTHER, FRÖLICH, Z. 1870, 549; BERENDES, SCHMIDT, A. 191, 9). Als tiglinsaures Amyl im Römisch-Kamillenöle (KÖBIG). — *Bildung*. Durch anhalt. Kochen der Agelikasäure (DEMARÇAY); äthomethoxalsäures Aethyl geht beim Behandeln mit PCl_5 in tiglinsaures (methylcrotonsäures) Aethyl über (FRANKLAND, DUPPA, A. 1: $(\text{CH}_3\text{CH}_2)\cdot\text{C}(\text{CH}_3)\cdot\text{OH} - \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_3\cdot\text{CH}:\text{C}(\text{CH}_3)$

Aus α -Methyl- β -Oxybuttersäure durch Destilliren (ROHRBECK, A. 188, 235) oder Erhitzen mit destillirter Jodwasserstoffsäure (RÜCKER, A. 201, 61). $\text{CH}_3\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{CO}_2\text{H} = \text{CH}_3\cdot\text{CH}:\text{C}(\text{CH}_3)\cdot\text{CO}_2\text{H} + \text{H}_2\text{O}$. — Triklone Tafeln und 8 nach Benzoësäure riechend. Schmelzp.: $64,5^\circ$; Siedep.: $198,5^\circ$ (i. D.) (KOPP, A. 19). Löst sich reichlich in heissem Wasser, ziemlich schwer in kaltem. Natriumamalgam ohne Wirkung. Verbindet sich mit rauchender Jodwasserstoffsäure bei $70-80^\circ$ zu methyläthylelessigsäure $\text{C}_6\text{H}_9\text{JO}_2$. Mit Jodwasserstoff und Phosphor entsteht bei Erhitzen Methyläthylelessigsäure (BERENDES, SCHMIDT). Giebt mit Brom und Bromwasserstoff dieselben Produkte wie Angelikasäure (PAGENSTECHER). Zerfällt beim Schmelzen mit Kali in Essig- und Propionsäure.

Salze: KOPP, A. 195, 88. — $\text{K}\cdot\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2$. Kleine Nadeln. — $\text{Ca}\bar{\text{A}}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$. 100 Thle. der wässrigen Lösung halten bei 17° 6,05 Thle. wasserfreies Salz. Viel leichter löslich in siedendem Wasser. (Unterschied von Angelikasäure.) — $\text{Ba}\bar{\text{A}}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$. Kleine Prismen. 100 Thle. der wässrigen Lösung halten bei 16° 15,6 Thle. wasserfreies Salz. Verliert Krystallwasser über Schwefelsäure (SCHMIDT, BERENDES; MILLER, A. 200, 268). — $\text{Ag}\bar{\text{A}}$. Krystallinischer Niederschlag. In Wasser weniger löslich als angelikasaures Silber (KOPP). Krystallisiert aus siedendem Wasser in Schüppchen.

Doppelsalze mit isovaleriansäuren Salzen: $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2\cdot\text{Ca}\cdot\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_2 + 9\text{H}_2\text{O}$. — $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2\cdot\text{Ag}\cdot\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_2$ (SCHMIDT, BERENDES).

Aethylester $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2$. Siedep.: 156° (cor.); spec. Gew. = 0,926 bei 21° (GEUTHER).

Isoamylester $\text{C}_5\text{H}_{11}\cdot\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2$. *Vorkommen*. Im Römisch-Kamillenöle. — Siedep.: $204-205^\circ$ (KOPP).

Chlortiglinsäure (Chlormethylcrotonsäure) $\text{C}_5\text{H}_7\text{ClO}_2 = \text{CH}_2:\text{CCl}\cdot\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})$ (?). *Bildung*. Beim Behandeln von Methylacetessigäther $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{CO}_2\text{H}$ mit PCl_5 und Zerlegen des gebildeten Chlorids durch Wasser (RÜCKER, A. 201, 56; DEMARÇAY, B. 10, 1177). — Grofse Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 67° (D.), $69,5^\circ$ (R.). Siedep.: $209-210^\circ$ (D.). Mit Wasserdämpfen sehr leicht flüchtig. Schwer löslich in kaltem Wasser. Wird von Natriumamalgam nicht angegriffen (R.). Zerfällt beim Erhitzen mit Alkalien auf 140° in CO_2 und Chlorbutylen $\text{C}_4\text{H}_7\text{Cl}$ (D.).

$\text{Na}\bar{\text{A}}$. Sehr zerfliefslich (R.). — $\text{Ba}\bar{\text{A}}_2$. Undeutlich krystallinisch. Sehr hygroskopisch. — $\text{Ag}\bar{\text{A}}$. Weifser Niederschlag.

Aethylester $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{C}_5\text{H}_6\text{ClO}_2$. Angenehm riechendes Oel. Siedep.: $173-175^\circ$ (D.). Liefert beim Behandeln mit alkoholischer Kalilauge Chlortiglinsäure.

3. **Allylessigsäure** $\text{CH}_2:\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$. *Bildung*. Aus Allylacetessigäther trocknem Natriumalkoholat entsteht bei $150-160^\circ$ Allylessigsäureäthylester (ZEIDLER, B. 187, 39). Allylmalonsäure $\text{CH}(\text{C}_3\text{H}_5)(\text{CO}_2\text{H})_2$ zerfällt beim Erhitzen in CO_2 und Allylessigsäure (CONRAD, BISCHOFF, A. 204, 170). — Flüssig; Siedep.: 182° . Sehr wenig löslich in Wasser; leicht in Alkohol und Aether. Riecht nach Valeriansäure. Die Salze werden durch Eisenoxydsalze nicht gefällt (Unterschied von Angelikasäure). Von verdünnter Salpetersäure zu Bernsteinsäure oxydirt.

Salze: ZEIDLER. — $\text{K}\cdot\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2$. Zerfliefsliche Schuppen. — $\text{Ca}\bar{\text{A}}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. Perlglänzende Blättchen, leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $\text{Ba}\bar{\text{A}}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ (REBOUL, B. 29).

Aethylester $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2$. — Siedep.: $142-144^\circ$ (ZEIDLER).

Eine flüssige Angelikasäure (wahrscheinlich Allylessigsäure) ist von KREBER und GRODZKI im rohen Holzeßig nachgewiesen (B. 11, 1360).

4. Säure $\text{CH}_3\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$ (?).

Monochlor-(Angelikasäure?) $\text{C}_5\text{H}_7\text{ClO}_2 = \text{CH}_3\cdot\text{CCl}:\text{OH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$ (?). *Bildung*. Aus der Dichlor-(Angelikasäure) entsteht beim Behandeln mit Zink und Salzsäure in alkoholischer Lösung der Aethylester $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{C}_5\text{H}_6\text{ClO}_2$ (PINNER, KLEIN, B. 11, 1177).

Die freie Säure krystallisiert. Schmelzp.: $103-104^\circ$. Schwer löslich in kaltem Wasser.

Aethylester $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{C}_5\text{H}_6\text{ClO}_2$. Flüssig.

Dichlor-(Angelikasäure?) $\text{C}_5\text{H}_6\text{Cl}_2\text{O}_2 = \text{CH}_3\cdot\text{CCl}:\text{CH}\cdot\text{CHCl}\cdot\text{CO}_2\text{H}$ (?). *Bildung*. Das Chlorid dieser Säure entsteht aus Chlorangelaktinsäure und 2 Mol. PCl_5 (PINNER, KLEIN, B. 11, 1177).

— Oel. Das Baryumsalz ist ein zähes Harz. Die Säure verbindet sich bei hoher Temperatur nicht mit Brom.

Äthethylakrylsäure $(CH_3)_2C:CH.CO_2H$. *Bildung.* Bei der Destillation von butylameisensäure $(CH_3)_3C(OH).CH_2.CO_2H$ mit verdünnter Schwefelsäure (1 Thl. 20 Thle. H_2O) (MILLER, B. 200, 261; vergl. NEUBAUER, A. 106, 63). Der Aethyl- steht beim Behandeln von β -Oxyisobutylameisensäureester mit PCl_5 (SEMLIANZIN, r, Ж. 11, 31; A. 197, 73), und neben Äthyl oxyisovaleriansäureester bei der Einwirkung von Natriumalkoholat auf α -Bromisovaleriansäureester $(CH_3)_2CH.CHBr.CO_2C_2H_5$ (JER, A. ch. [5] 19, 428). — Monokline Prismen (aus Wasser). Sublimirt in Nadeln, Schmelzp.: $69,5-70^\circ$ (M.). Leicht löslich in Lösungsmitteln. $+ 2H_2O$. Kleine, warzig gruppirte Nadeln (M.).

Brenzsterbinsäure $C_6H_{10}O_4$.

Brenzsterbinsäure $(CH_3)_2C.CH_2.CH_2$. *Bildung.* Durch trockne Destillation von Brenzsterbinolacton $\begin{matrix} O & \dots & CO \\ | & & | \end{matrix}$

Brenzsterbinsäure $C_6H_{10}O_4$ (CHAUTARD, J. 1855, 652; WILLIAMS, B. 6, 1095; MIELCK, 52), wobei ein Gemenge von wenig Brenzsterbinsäure und viel des Laktons (siehe Säure $C_6H_{12}O_5$) entsteht. — Erstarrt bei -8° und schmilzt bei $+5$ bis Siedep.: 207° (i. D.); spec. Gew. = 1,006 bei 26° (MIELCK). Wird von Natrium nicht angegriffen. Geht durch Jodwasserstoff und Phosphor bei 190° in Isobuttersäure über. Verbindet sich langsam mit 2 Atomen Brom, aber nicht mit Bromoxyd. Zerfällt beim Schmelzen mit Kali in Essigsäure und Isobuttersäure. $2C_6H_{10}O_4 + 5H_2O$. Leicht lösliche Blättchen.

Brenzsterbinsäure $(CH_3)_2CH.CH:CH.CO_2H$ (?). *Bildung.* Entsteht, neben Isobuttersäure $C_4H_8O_2$, bei der Einwirkung von Kohlensäureanhydrid auf rohes Isopropylmagnesium C_3H_7Na , offenbar infolge eines Gehaltes des Letzteren an C_4H_9Na (MARK, ELTEKOW, Ж. 11, 125). — Flüssig. Schwerer als Wasser und darin wenig verflüchtigt sich schwer mit Wasserdämpfen. Siedet höher als Brenzsterbinsäure. Reagirt leicht mit rauchender Bromwasserstoffsäure. Nimmt direkt 2 Atome Brom auf, giebt eine krystallisirte Säure $C_6H_{10}Br_2O_4$ (Schmelzp.: 99°), die, wie es scheint, identisch ist mit dem Bromadditionsprodukt der Brenzsterbinsäure.

Salze sind meist löslich in Wasser. Das Ca- und Zn-Salz krystallisiren gut. Das Natriumsalz löst sich in Wasser.

Äthylcrotonsäure $CH_3CH:CH(C_2H_5).CO_2H$. *Bildung.* Aus diäthoxalsäurem Aethylchlorid und PCl_5 (oder P_2O_5) entsteht äthylcrotonsäures Aethyl (FRANKLAND, DUPPA, A. 188, 245). Chlordiäthyllessigsäureester zerfällt beim Destilliren in HCl und Äthylcroton- säure (S. 271). Durch trockne Destillation von α -Äthyl- β -Oxybuttersäure (WALDSCHMIDT, A. 188, 245) $CH_3CH(OH).CH(C_2H_5).CO_2H = CH_3CH:CH(C_2H_5).CO_2H + H_2O$. *Bildung.* Aus Diäthoxalsäureester: FITTIG, A. 200, 22. — Vierseitige, schiefwinklige Krystalle. Schmelzp.: $39,5^\circ$. Sublimirt bei gewöhnlicher Temperatur. In Wasser sehr leicht löslich. Nimmt direkt 2 Atome Brom auf. Wird vom Chromsäuregemisch zu CO_2 oxydirt (CHAPMANN, SMITH, J. 1868, 529). Beim Schmelzen mit Kali zerfällt in Essigsäure und normale Buttersäure (F., D.; PETRIEW, B. 6, 1098). Wird von Zinnamalgam nicht verändert. Verbindet sich langsam mit HBr zu $C_6H_{11}BrO_2$.

Salze: FRANKLAND, DUPPA. — $Pb(C_6H_9O_4)_2 + H_2O$. Krystallinischer Niederschlag, zerfällt aus viel Wasser in feinen Nadeln (WALDSCHMIDT). — Cu_2A_2 . Blaugrüner Niederschlag, krystallisirt aus Alkohol in Blättchen. Geht schon in der Kälte, rasch beim Erhitzen in Lösung, in blaues, völlig unlösliches, basisches Salz $C_6H_9O_4.Cu(OH)$ über (W.). — Ag_2A_2 (aus heißem Wasser).

Äthylcrotonester $C_7H_{12}O_2$. Flüssig; Siedep.: 165° ; spec. Gew. = 0,9203 bei 13°

Chlorid $C_6H_9O_4.Cl$ entsteht bei der Destillation von Diäthoxalsäure mit PCl_5 (FRANKLAND, WACKENRODER, Z. 1867, 712).

Äthylcrotonsäure $CH_3.CCl:CH(C_2H_5).CO_2H$. *Bildung.* Aus Äthylacetessigsäure und PCl_5 . — Schmelzp.: $74-75^\circ$. Siedet nicht unzersetzt (DEMARÇAY, B. 10, 1177).

Äthylisocrotonsäure $C_7H_{12}.CH:CH.CH_2.CO_2H$ (?). *Bildung.* Der Aldehyd dieser Säure entsteht bei der Einwirkung von Natriumacetatlösung auf Propionaldehyd (LIEBEN, B. 12, 571). — Derselbe ist eine durchdringend stechend riechende Flüssigkeit. Siedep.: 137° . Verbindet sich mit $NaHSO_4$. Nimmt direkt Brom auf.

Brenzsterbinsäure $CH_3CH_2CH_2CH:CH.CO_2H$ (?). *Bildung.* Aus Brenzsterbinsäure Zinnamalgam (FITTIG, BARRINGER, A. 161, 309). — Flüssig; Siedep.: $204,5^\circ$ (cor.)

208° (i. D.) (FITTIG, A. 200, 42). Durch anhaltendes Kochen steigt der Siedepunkt beträchtlich. Spec. Gew. = 0,969 bei 19°. Nimmt direkt 2 Atome Brom auf. Versetzt sich in der Kälte leicht mit rauchender Bromwasserstoffsäure zu $C_6H_{11}BrO_2$. Zerfällt beim Schmelzen mit Kali in Essigsäure und normale Buttersäure.

$Ca(C_6H_9O_2)_2 + H_2O$. Nadeln. In kaltem Wasser leichter löslich als in heißem. bei etwa 125°. 100 Thle. der wässrigen Lösung halten bei 16° 5,85 Thle., und bei 5,63 Thle. wasserfreies Salz (LANDSBERG, A. 200, 50). — BaA_2 . Leicht lösliche Salze. Schmilzt über 265° unter Zersetzung. — CuA_2 . Grüner Niederschlag; Schmelzp.: 185—190°. — AgA . Niederschlag, wenig löslich in kaltem Wasser, leichter im heißem.

Aethylester $C_3H_5.C_6H_9O_2$. Flüssig; Siedep.: 166—167°. Bildet mit $CaCl_2$ eine krystallisierte Verbindung (?).

Dibromhydrosorbinsäure $C_6H_8Br_2O_2$. *Bildung*. Aus Sorbinsäure und Brom (FITTIG, KACHEL, A. 168, 287). — Blätter; Schmelzp.: 94—95°. Leicht löslich in CS_2 ; schwer löslich in siedendem Wasser. Die Salze sind sehr unbeständig.

6. Hexylensäure. *Bildung*. Aus Trichlorcapronsäure (S. 271) mit Zink und Essigsäure (PINNER, B. 10, 1054). — Krystallisiert aus Aether in langen, flachen Nadeln. Löst sich in Ligroin in rautenförmigen Blättchen. Schmelzp.: 39°. In Wasser fast unlöslich, löslich in Alkohol. Sublimiert nicht bei gewöhnlicher Temperatur.

7. Säure im Crotonöl. *Vorkommen*. In kleiner Menge im Crotonöl (BERENDES, A. 191, 121). — Flüssig; Siedep.: 208°.

8. Chlordimethylvinylelessigsäure $CH_2:CCl.C(CH_3)_2.CO_2H$ (?). *Bildung*. Aus dimethylacetessigäther und PCl_5 (DEMARÇAY, B. 10, 1178). — Klinorhombische Krystalle; Schmelzp.: 63—64°.

5. Säuren $C_7H_{12}O_2$.

1. Terakrylsäure. *Bildung*. Durch trockne Destillation der Terpenylsäure (FITTIG, B. 10, 521). — Flüssig; Siedep.: 216—218° (i. D.). In Wasser wenig löslich. Geht bei anhaltendem Erwärmen mit concentrirter Kalilauge, auf dem Wasserbade, in eine isomere Säure über, deren Calciumsalz in langen Nadeln krystallisiert und sich in Wasser schwerer löst, als in kaltem (KRAFT, B. 10, 1659).

$Ca(C_7H_{11}O_2)_2 \cdot 5H_2O$. Nadeln, in Wasser leicht löslich. — AgA . Kleine Nadeln, wenig löslich in kaltem Wasser.

2. Damalursäure. *Vorkommen*. Im Kuhharne (STÄDELER, A. 77, 27). — Flüssiges Oel, etwas schwerer als Wasser, riecht nach Valeriansäure. — Das Baryumsalz krystallisiert.

3. Chlorpropylcrotonsäure $CH_3.CH_2.CH_2.C(CCl.CH_3).CO_2H$ (?). *Bildung*. Aus propylacetessigäther und PCl_5 (DEMARÇAY, B. 10, 1178). — Nicht unzersetzt siedend. Bleibt bei — 28° flüssig.

4. Chlorisopropylcrotonsäure $(CH_3)_2.CH.C(CCl.CH_3).CO_2H$ (?). *Bildung*. Aus isopropylacetessigäther und PCl_5 (DEMARÇAY, B. 10, 1178). — Oel, nicht unzersetzt; erstarrt bei — 25°.

6. Säure $C_9H_{16}O_2$.

Phoronsäure. *Bildung*. Entsteht, neben Camphinsäure $C_{10}H_{16}O_2$, beim Behandeln von Natriumcampher $C_{10}H_{15}O.Na$ mit Luft (MONTGOLFIER, A. ch. [5] 14, 82). — Blätter (aus Alkohol). Schmelzp.: 168—169°. Scheint unzersetzt zu destilliren, unlöslich selbst in siedendem Wasser, sehr löslich in Alkohol. Unlöslich in CS_2 (Scheid und Trennung von Camphinsäure). $[\alpha]_D = +23^\circ$ (in alkoholischer Lösung). Salze lösen sich in Alkohol.

7. Säuren $C_{10}H_{18}O_2$.

1. Campholsäure. *Bildung*. Beim Ueberleiten von Campher über Kali auf 300—400° (DELALANDE, A. 38, 337); beim Behandeln einer Lösung von Campher in Steinöl mit Kalium (MALIN, A. 145, 201); durch anhaltendes Kochen von Campher mit alkoholischem Kali (KACHLER, A. 162, 259). — *Darstellung*. 1 Thl. Campher in 2—3 Thln. Steinöl (Siedep.: 130°) gelöst und in die siedende Lösung Kalium eingetragen. Ausgeschiedene Masse wird abgepresst, in Wasser gelöst und die Lösung mit H_2SO_4 angesäuert. Man filtrirt die Campholsäure ab und schüttelt die Lösung mit Aether aus. Alle Campher wird destillirt, das Destillat abgepresst, in verdünnter Natronlauge gelöst und die Lösung in concentrirter Natronlauge gefällt (KACHLER). — *Darstellung nach MONTGOLFIER* (A. ch. [5] 14, 82) durch Erhitzen von Campher mit Natrium in luftleeren Röhren auf 280°. — Krystallisiert aus Aether in Blättern.

Ätherweingeist in Blättern; monokline Prismen (aus schwachem Alkohol) (MONTGOLFIER). In kaltem Wasser nur spurenweise löslich. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Schmelzp.: 95° (K.); $105\text{--}106^\circ$ (MONTGOLFIER). Siedep.: 250° (D.). $[\alpha]_D = +49^\circ 8'$ (in Alkohol) (M.). Wird von rauchender Salpetersäure zu Camphersäure und Camphoronsäure oxydirt. Beim Erhitzen mit feuchtem Brom auf 100° wird Oxycamphersäureanhydrid $C_{10}H_{14}O_4$ gebildet. Zerfällt beim Glühen mit Natronkalk in CO_2 (oder zunächst Ameisensäure?) und Camphen $C_{10}H_{16}$. In gleicher Weise wirkt P_2O_5 auf die Säure. Beim Schmelzen mit Aetzkali tritt keine Spaltung in Essigsäure und Caprylsäure ein (BARTH, A. 107, 249).

$K_2C_{10}H_{17}O_2 + 2H_2O$. In Wasser äußerst leicht lösliche Blätter (MALIN). — $CaA_2 + H_2O$. Krystallinischer Niederschlag (DELALANDE). — Das Baryumsalz ist etwas löslicher als das Calciumsalz (K.). — $Ag\bar{A}$. Niederschlag (D.).

Der Äthylester entsteht nicht beim Behandeln der Säure mit Alkohol und HCl (KACHLER).

Chlorid $C_{10}H_{17}O.Cl$. Flüssig; Siedep.: $222\text{--}226^\circ$ (KACHLER).

2. Dekakrylsäure. *Vorkommen.* Im Kork (SIEWERT, Z. 1868, 383). *Darstellung.* Wird geraspelter Kork mit Alkohol von 95° ausgekocht, so scheidet sich aus dem Filtrat zunächst Phellylalkohol (Cerin) $C_{17}H_{34}O$ krystallinisch ab. Beim Concentriren des alkoholischen Auszuges wird dann Dekakrylsäure abgeschieden; gelöst bleiben Eulysin $C_{24}H_{38}O_2$, Corticinsäure $C_{17}H_{30}O_6$ und eine Gerbsäure $C_{27}H_{42}O_{17}$. Eulysin ist in Wasser unlöslich, die Gerbsäure weit leichter löslich als Corticinsäure. — Dekakrylsäure ist gelblich, amorph. Löst sich in 1200 Thln. kaltem und 52 Thln. heißem Alkohol, schwer in Kalilauge. Schmelzp.: 86° . Reagirt sauer.

3. Säure aus Isovaleraldehyd (Amydecylensäure). *Bildung.* Bei der Oxydation des entsprechenden Aldehydes $C_{10}H_{18}O$ (BORODIN, J. 1870, 680; B. 5, 481). — Man fädelt die Säure an Kalk und krystallisirt das Kalksalz aus Alkohol um (HELL, SCHOOP, B. 12, 193). — Oelig, erstarrt nicht bei -37° . Siedep.: $241,5^\circ$ (cor.); Spec. Gew. = $0,9096$ bei 0° . In Wasser fast unlöslich. — Verbindet sich direkt mit (2 Atomen) Brom; wird mit Chromsäuregemisch zu CO_2 , Essigsäure und Isovaleriansäure oxydirt (GAFFS, B. 10, 10).

Salze: BORODIN, J. 1870, 681. — $Na.C_{10}H_{17}O_2$ (bei 165°). — $K\bar{A}$ (bei 165°). Amorph, gummiartig, äußerst zerfließlich. Leicht löslich in Alkohol und auch in Äther. — $Ca\bar{A}_2$ (bei 150°). Niederschlag; schwer löslich in siedendem Wasser und in Äther, leicht in Alkohol und daraus in Nadeln krystallisirend. Hält $\frac{1}{2}H_2O$ (HELL, SCHOOP). — Das Baryumsalz ist öl- oder schneeförmig, selten krystallisirt. — $Cd\bar{A}_2$ (bei 150°). Niederschlag; krystallisirt leicht aus Alkohol in Nadeln. — $Ag\bar{A}$ (bei 105°). Niederschlag; etwas löslich in heißem Alkohol und daraus in Flocken ausscheidend.

Der Aldehyd $C_{10}H_{18}O$ entsteht beim Erhitzen von Isovaleraldehyd mit Zinkspänen für sich auf 240° , auch bei der Einwirkung von Natrium, Aetzkali, Pottasche oder Phosphorsäure auf Isovaleraldehyd (S. 235). — *Darstellung.* Reiner Isovaleraldehyd wird anhydrit mit trockner Pottasche gekocht und dann fraktionnirt (GAFFS, HELL, B. 8, 371). — Stark aromatisch riechendes Oel. Siedep.: $187\text{--}191^\circ$ bei 742 mm; spec. Gew. = $0,861$ bei 0° . Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. Verbindet sich nicht mit Ammoniak oder Alkalidisulfiten. Reducirt ammoniakalische Silberlösung. P_2O_5 erzeugt Kohlenwasserstoffe $(C_8H_{14})_x$ bei $100\text{--}300^\circ$ siedend. — Beim Kochen mit alkoholischem Kali entstehen Isovaleriansäure und ein zäher, nicht flüchtiger Körper $C_{30}H_{52}O_2$ (?).

Der Körper $C_{10}H_{17}Cl_2O$, welcher sich bei der Einwirkung von Chlor auf Isovaleraldehyd in der Wärme bildet (S. 235), ist wahrscheinlich ein Derivat des obigen Aldehydes.

4. Amylvaleriansäure. *Bildung.* Beim Ueberleiten von CO bei 165° über Natriumisoamylat für sich, oder in Gegenwart von $NaOH$ oder von Natriumisovalerianat (HELL, GEUTHER, A. 202, 297). — Ziemlich dickes Oel. Spec. Gew. = $0,961$ bei 0° ; Siedep.: $268\text{--}270^\circ$. — Das Natriumsalz ist nicht krystallinisch, äußerst zerfließlich, leicht löslich in Alkohol.

Säuren $C_{11}H_{20}O_2$. —O—

1. Petroleumsäure $C_8H_{13}.CH.C(OH).CH_3$ (?). *Vorkommen.* Im schweren walachischen Steinöl (HELL, MEDINGER, B. 7, 1217; 10, 451). — *Darstellung.* Das Steinöl wird abgeraffinirt, das Destillat mit Natronlauge geschüttelt und der alkalische Auszug mit Schwefelsäure abgetrennt. Die rohe Säure wird mit Alkohol und Salzsäure behandelt, die gebildeten Ester fraktionnirt und dann durch alkoholisches Kali verseift. — Flüssig; Siedep.: $250\text{--}260^\circ$; spec. Gew. = $0,982$ bei 0° ; — $0,969$ bei 23° . Bleibt bei -80° flüssig. Brom wirkt erst beim Erhitzen und dann substituierend ein. Schmelzendes Kali ist ohne Wirkung, ebenso salpetersäure. Bei anhaltendem Kochen mit Salpetersäure (1,3) werden Essigsäure und

eine Säure $C_9H_{18}O_2$ gebildet. Die Petroleumsäure ist eine schwache Säure, alle ihre Salze sind amorph.

Das Ammoniaksalz zersetzt sich beim Abdampfen mit Hinterlassung freier Säure. Salze der fixen Alkalien haben die Consistenz der Schmierseife. — Das Baryumsalz honigartig. — Das Bleisalz ist ein in Aether leicht lösliches, klebriges Pflaster. — Das Salz $Ag.C_{11}H_{19}O_2$ ist ein käsiger Niederschlag.

Methylester $CH_3.C_{11}H_{19}O_2$. Siedep.: $236-240^\circ$ bei 739 mm; spec. Gew. = bei 0° ; = 0,919 bei 27° . Kommt der Petroleumsäure wirklich die Formel $C_{11}H_{20}O_2$ zu, so gehört sie wegen ihres abweichenden Verhaltens (gegen Brom und Kali) nicht zur Akrylsäurereihe, sondern zu einer andern Reihe organischer Verbindungen.

2. Undecylensäure. Bildung. Bei der Destillation von Ricinusöl im luftverdünnten Raume (KRAFFT, B. 10, 2035). $C_{18}H_{34}O_3 = C_{11}H_{20}O_2 + C_7H_{14}O$. — Krystall
Ricinolsäure Oenanthol

Schmelzp.: $24,5^\circ$. Siedet unter gewöhnlichem Druck nicht unzersetzt bei 275° , aber bei $198-200^\circ$ bei 90 mm. Zerfällt beim Schmelzen mit Kali in Essigsäure und Nonylsäure $C_9H_{18}O_2$. Rauchende Salpetersäure oxydirt zu Sebacinsäure $C_{10}H_{18}O_4$. Nimmt Brom auf und bildet bei 38° schmelzende Krystalle $C_{11}H_{20}Br_2O_2$, welche durch alkoholisches Kali in HBr und die Säuren $C_{11}H_{18}BrO_2$ und $C_{11}H_{18}O_2$ gespalten werden.

$Ba(C_{11}H_{19}O_2)_2$. Flache Nadeln oder Blättchen. Löslich in 1073 Thln. Wasser von 10° (BECKER, B. 11, 1412).

9. Säure $C_{12}H_{22}O_2$.

Damolsäure. Vorkommen. Im Kuhharn (STAEDELER, A. 77, 27). — Oel flüchtig. — Das Baryumsalz krystallisirt in flachen Prismen und schmilzt bei 100° (Unterschied von Damalursäure).

10. Säure $C_{15}H_{28}O_2$.

Cimicinsäure. Vorkommen. Frei, in der grauen Blattwanze (Rhaphigaster pennis, Illigen) und daraus durch starken Alkohol ausziehbar (CARIUS, A. 114, 1). Krystallisirt aus Aether in Prismen. Schmelzp.: $43,8-44,2^\circ$. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in absolutem Alkohol.

Die Alkalisalze $Na.C_{15}H_{27}O_2$ und $K.C_{15}H_{27}O$ sind amorph, seifenartig. Die Ca-, Mg-, Pb-Salze sind amorphe Niederschläge.

Das Chlorid $C_{15}H_{27}O.Cl$ ist fest und giebt mit Alkohol den flüssigen Aether $C_2H_5.C_{15}H_{27}O_2$.

11. Säuren $C_{16}H_{30}O_2$.

1. Hypogäure. Vorkommen. Als Glycerid im Erdnussöl (aus den Früchten Arachis Hypogaea), neben Arachinsäure und Oelsäure (GÖSSMANN, SCHEVEN, A. 99, 307). — **Bildung.** Bei der Oxydation von Axinsäure $C_{18}H_{28}O_2$ an der Luft (HOPPE, A. 324). — **Darstellung.** Erdnussöl wird mit schwacher Natronlauge verseift und die freie Säure in der kleinsten Menge heißen Alkohols gelöst. Beim Erkalten krystallisirt Arachinsäure. Filtrat wird im Wasserstoffstrome verdampft, der Rückstand ausgepresst und in heißem Alkohol gelöst. Dies wiederholt man so oft, bis beim Erkalten keine Krystalle sich ausscheiden. Verdunsten des Alkohols (im Wasserstoffstrome) bleiben kleine Krystalle von Hypogäure (HOPPE, A. 143, 22). — Nadelförmige Aggregate. Schmelzp.: 33° . Leicht löslich in Aether. Giebt bei der Destillation Sebacinsäure. Oxydirt sich an der Luft. Verbindet sich mit (2 Atomen) Brom. Wird von salpetriger Säure in die isomere Gaïdinsäure geführt.

Salze: GÖSSMANN, SCHEVEN. — $Ba(C_{16}H_{29}O_2)_2$. Körniger Niederschlag. — $Cu\bar{A}_2$ (beide Blauer, körnig-krystallinischer Niederschlag, ziemlich leicht löslich in Alkohol).

Aethylester $C_2H_5.C_{16}H_{29}O_2$. Nicht flüchtiges Oel, sehr schwer löslich in Aether (G., S.).

Gaïdinsäure. Bildung. Beim Einleiten von salpetriger Säure in Hypogäure (HOPPE, WELL, GÖSSMANN, A. 99, 307). — **Darstellung.** Hypogäure wird mit gewöhnlicher Salpetersäure erwärmt, bis NO_2 -Dämpfe auftreten, und dann rasch abgekühlt (SCHRÖDER). — Krystall Masse. Schmelzp.: 39° . In Alkohol leicht löslich. Nimmt direkt 2 Atome Brom auf. — $Na.C_{16}H_{29}O_2$. Krystallisirt aus Alkohol in Blättchen. — $Cu\bar{A}_2$. Blaugrüner, körnig-krystallinischer Niederschlag (aus Alkohol); schwer löslich in Alkohol. Schmilzt etwas über 120° unzersetzt.

Aethylester $C_2H_5.C_{16}H_{29}O_2$. Blättrig, in Alkohol ziemlich schwer löslich. Schmilzt bei $9-10^\circ$ fest. Unzersetzt flüchtig.

Bromhypogäure $C_{16}H_{29}BrO_2$. **Bildung.** Aus Dibrompalmitinsäure (S. 27) durch alkoholisches Kali (SCHRÖDER). — Verbindet sich mit Brom zu Tribrompalmitinsäure.

Dibromhypogäsäure $C_{16}H_{32}Br_2O_2$. *Bildung.* Aus Palmitolsäure $C_{16}H_{32}O_2$ und (2 Atomen) Brom.

2. Physetölsäure. Im Wallrathöl (aus dem Kopfe des Pottwalls, *Physeter macrocephalus* SHAW) (HOPSTÄDTER, A. 91, 177). — Schmelzp.: 30° . Oxydirt sich an der Luft. Ist bei der Destillation keine Sebacinsäure. Wird von salpetriger Säure nicht verändert. — $Ba(C_{16}H_{30}O_2)_2$. Krystalle, löslich in kochendem Alkohol. — Das Bleisalz löst sich in Aether.

Säuren $C_{18}H_{34}O_2$.

Oelsäure. *Vorkommen.* An Glycerin gebunden (= Triolein) in den meisten natürlichen und festen Fetten. Namentlich die fetten Öle (Baum-, Oliven-, Mandelöl, etc.) sind reich an Oelsäure. Große Mengen Oelsäure werden als Nebenprodukt bei Stearinkerzenfabrikation gewonnen (Elaïn). Auch das Öl des Samens von *Moringa* (Moringasäure) hält Oelsäure (ZALESKY, B. 7, 1013). — *Darstellung.* Mandelöl mit Kalilauge verseift, die Seife mit HCl zerlegt, die freien Säuren mit PbO bei 100° oxydirt und das ölsäure Blei durch Aether ausgezogen. Die aus dem Bleisalze durch HCl in Freiheit gesetzte Oelsäure wird mit $BaCl_2$ und überschüssigem NH_3 gefällt, der getrocknete Niederschlag aus Weingeist umkrystallisirt und dann durch Weinsäure zerlegt (GOTTLIEB, A. 38). — Die Oelsäure der Stearinfabriken wird bei 0° filtrirt (resp. abgesogen) und dann an Aethyl- oder Baryt gebunden. — Trennung der Stearinsäure von der Oelsäure (durch Alkalien und Essigsäure): DAVID, Fr. 18, 622. — Geruch- und geschmacklose Nadeln. Schmelzp.: 16° (GOTTLIEB). Spec. Gew. = 0,898 bei 14° (CHEVREUL). Zerfällt bei der Destillation in Stearinsäure-, Essig-, Capryl- und Caprinsäure, CO_2 , H_2O und Kohlenwasserstoffe. Lässt sich im Dampfstrom bei 250° unzersetzt überdestilliren (BOLLEY, BORGMANN, Z. 1866, 1867). Die alkoholische Lösung der reinen Säure reagirt neutral. Die reine Oelsäure oxydirt sich ziemlich gut an der Luft. Die unreine Säure absorbiert lebhaft Sauerstoff und wird dann sauer. Zerfällt beim Schmelzen mit Kalk in Essigsäure und Palmitinsäure (VARRENTRAPP, A. 35, 196). Verbindet sich direkt mit Brom. — Wird von Salpetersäure oxydirt. Es entstehen hierbei die flüchtigen Fettsäuren von der Ameisensäure bis Caprinsäure und nicht flüchtige Säuren $C_nH_{2n-2}O_4$, namentlich Korksäure. — Geht bei Gegenwart wenig salpetriger Säure in feste Elaïdinsäure über. — Oelsäure und Elaïdinsäure werden beim Erhitzen mit HJ und rothem Phosphor auf $200-210^\circ$ zu Stearinsäure $C_{18}H_{36}O_2$ reducirt (GOLDSCHMIEDT, J. 1876, 579).

Die ölsäuren Salze sind meist leicht schmelzbar und lösen sich in Weingeist und Aether (Unterschied von dem Salze der Säuren $C_nH_{2n}O_2$) (CHEVREUL). Alkalisalze sind Seifen.

Salze: CHEVREUL; VARRENTRAPP. — $Na.C_{18}H_{33}O_2$. Krystallisirt aus absolutem (nicht aus wässrigem) Alkohol. Löst sich in 10 Thln. Wasser bei 12° ; in 20,6 Thln. Weingeist ($0,821$) bei 13° ; in 100 Thln. siedendem Aether (CH.). Wird aus der wässrigen Lösung durch NaCl gefällt. Die medicinische Seife (*Sapo medicatus*), aus Olivenöl und Natronlauge bereitet, besteht wesentlich aus ölsäurem Natrium (mit 7% Na_2O und 3% H_2O). — $K.C_{18}H_{33}O_2$. Leichtflüchtige Gallerte, löslich in 2,15 Thln. Weingeist ($0,821$) bei 10° und in 4 Thln. kaltem Aether (CH.). Zerfällt durch viel Wasser in unlösliches saures Salz und freies Kali. Löst sich in 1,1 Thl. siedendem Aether. — $Mg\bar{A}_2$. Körnchen. — $Ca\bar{A}_2$. Pulver, löslich in Alkohol und Wasser. — $Sr\bar{A}_2$. — $Ba\bar{A}_2$. Krystallpulver, unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in kochendem Alkohol. Backt bei 100° zusammen, ohne zu schmelzen (GOTTLIEB). — $Zn\bar{A}_2$. — $Pb\bar{A}_2$. Schmilzt bei 80° zum gelben Öl (GOTTLIEB). Das gewöhnliche Bleipflaster der Chirurgen (aus Olivenöl oder Schweinefett und Bleiglätte dargestellt) besteht zum größten Theile aus ölsäurem Blei. — $Cu\bar{A}_2$. Grüner Niederschlag. — $Ag\bar{A}$.

Methylester $CH_3.C_{18}H_{33}O_2$. Öl; spec. Gew. = $0,879$ bei 18° . Geht durch salpetersaures Quecksilberoxydul in elaïdinsaures Methyl über (LAURENT, A. 28, 257).

Aethylester $C_2H_5.C_{18}H_{33}O_2$. Öl; spec. Gew. = $0,871$ bei 16° (LAURENT).

Amid $C_{18}H_{33}O.NH_2$. *Darstellung.* Man lässt Mandelöl (ROWNEY, J. 1855, 532) oder Mandelöl mit alkoholischem Ammoniak in der Kälte stehen (CARLET, J. 1859, 368). — Krystallin; Schmelzp.: 75° (C.), $78-81^\circ$ (R.).

Monobromölsäure $C_{18}H_{33}BrO_2$. *Bildung.* Aus Dibromstearinsäure und alkoholischer Kali (OVERBECK, A. 140, 47). — Wurde nicht rein erhalten. Ist wahrscheinlich isomisiert. Verbindet sich direkt mit (2 Atomen) Brom. Giebt mit alkoholischer Kali (100) Stearolsäure $C_{18}H_{32}O_2$.

Dibromölsäure $C_{18}H_{32}Br_2O_2$. *Bildung.* Aus Stearolsäure und Brom (OVERBECK). — Dargestellt als Öl, unlöslich in Wasser, verbindet sich direkt mit Brom. Alkoholische Kalilauge wirkt erst bei 160° ein.

Elaïdinsäure. *Bildung.* Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf reine säure (BOUDET, A. 4, 11; LAURENT, A. 28, 253; MEYER, A. 35, 174). Auch das öls Glycerin (Triolein) wird durch salpetrige Säure in festes elaïdinsaures Glycerin i geführt. Daher erstarren ölsäurehaltige fette Oele beim Behandeln mit salpetriger Si — Krystallisirt aus Alkohol in Blättern. Schmelzp.: 44—45° (MEYER). Destillirt unzersetzt. Reagirt stark sauer. In Alkohol sehr leicht löslich. Verbindet sich d mit Brom. Zerfällt beim Schmelzen mit Kali in Essigsäure und Palmitinsäure.

Salze: MEYER. — $\text{Na.C}_{18}\text{H}_{33}\text{O}_2$. Blättchen; zerfällt beim Stehen mit Wasser in N und Schuppen des Salzes $\text{Na.C}_{18}\text{H}_{33}\text{O}_2 \cdot \text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$. — $\text{Ba}\bar{\text{A}}_2$ und $\text{Pb}\bar{\text{A}}_2$ werden als Nieders erhalten. — $\text{Ag}\bar{\text{A}}$. Voluminöser Niederschlag. Löst sich, nach dem Trocknen, wenig in W Alkohol und Aether. Krystallisirt aus der Lösung in Ammoniak in kleinen Säulen.

Methylester $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{O}_2$. Oel; spec. Gew. = 0,872 bei 18° (LAURENT).

Aethylester $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{O}_2$. Oel; spec. Gew. = 0,868 bei 18°. Siedet nicht u setzt bei etwas über 370° (LAURENT).

Amid $\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{O} \cdot \text{NH}_2$. *Bildung.* Aus Elaïdin (elaïdinsaurem Glycerin) und all lischem NH_3 (ROWNEY, J. 1855, 532). — Krystalle; Schmelzp.: 92—94°.

2. **Säure aus Stearinsäure.** *Bildung.* Beim Kochen von bromstearinsaurem S mit Wasser (OUDEMANS, J. 1863, 335). — Amorph; Schmelzp.: 35°. Leichter lösli Alkohol als Elaïdinsäure.

3. **Jodstearidensäure** $\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{JO}_2$. *Bildung.* Aus Ricinölsäure $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$, W Phosphor und Jod bei 100° (CLAUS, B. 10, 1917). — Oel; geht beim Kochen mit und Salzsäure in Stearinsäure über. Verbindet sich direkt mit Brom.

13. Säure $\text{C}_{19}\text{H}_{36}\text{O}_2$.

Döglingsäure. *Vorkommen.* Döglingsaures Glycerin ist der Hauptbestand des Döglingthrans (SCHARLING, J. 1847/8, 567). — *Darstellung.* Man verseift den 1 mit PbO und zieht das döglingsaure Blei mit Aether aus. — Gelbes Oel, erstarrt einige C über 0°. — $\text{Ba}(\text{C}_{19}\text{H}_{35}\text{O}_2)_2$. Wird durch Fällung erhalten. Krystallisirt aus Weingeist.

Aethylester $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{C}_{19}\text{H}_{36}\text{O}_2$. Oelig.

14. Säure $\text{C}_{22}\text{H}_{42}\text{O}_2$.

Erucasäure. *Vorkommen.* An Glycerin gebunden im fetten Oel des schw und weißen Senfsamens (DARBY, A. 69, 1); im Rübol (von *Brassica napus*; WEBSKY 1853, 443); im fetten Oel der Traubenkerne (FITZ, B. 4, 442). — *Darstellung.* I wird mit PbO verseift und das Bleipflaster wiederholt mit Aether extrahirt. Das meiste e saure Blei bleibt im unlöslichen Rückstande rein zurück (HAUSSKNECHT, A. 143, 41). — I tallisirt aus Alkohol in langen feinen Nadeln. Schmelzp.: 33—34° (OTTO, A. 127, Sehr leicht löslich in Alkohol. Verbindet sich direkt mit Brom. Wird von schme dem Kali in Essigsäure und Arachinsäure gespalten (FITZ). Geht durch salpetrige S in die isomere Brassidinsäure über. — Erucasäure und Brassidinsäure geben mit und P bei 200—210° Behensäure $\text{C}_{22}\text{H}_{44}\text{O}_2$ (GOLDSCHMIEDT, J. 1876, 579). — $\text{Na.C}_{22}\text{H}_{41}\text{O}_2$ (WEBSKY, J. 1853, 444). — $\text{Ba}\bar{\text{A}}_2$. Durch Fällung erhalten. Krystallisirt aus viel We in Warzen (DARBY; OTTO). — $\text{Pb}\bar{\text{A}}_2$. Löst sich schwer in kaltem Aether, leicht in hei Löst sich sehr leicht in heißem Benzol, schwer in kaltem (FITZ). — $\text{Ag}\bar{\text{A}}$ (DARBY).

Bromerucasäure $\text{C}_{22}\text{H}_{41}\text{BrO}_2$. *Bildung.* Aus Dibrombehensäure $\text{C}_{22}\text{H}_{42}\text{Br}_2\text{O}_2$ alkoholischem Kali bei gewöhnlicher Temperatur (HAUSSKNECHT). — Fest; Schme 33—34°. Verbindet sich direkt mit Brom. Geht durch alkoholisches Kali bei 140— in Behensäure über.

Dibromerucasäure $\text{C}_{22}\text{H}_{40}\text{Br}_2\text{O}_2$. *Bildung.* Aus Behensäure $\text{C}_{22}\text{H}_{40}\text{O}_2$ und I (HAUSSKNECHT). — Blättchen; Schmelzp.: 46—47°. Alkoholisches Kali wirkt nicht Siedehitze, wohl aber bei 150°, ein.

Brassidinsäure. *Bildung.* Erucasäure wird mit verd. HNO_3 so lange auf 60 erhitzt, bis Gasentwicklung eintritt, und dann sofort abgekühlt (HAUSSKNECHT, A. 54; vgl. WEBSKY, J. 1853, 444). Nach FITZ lässt man durch die geschmolzene S 5 Minuten lang salpetrige Säure streichen. — Krystallisirt aus Alkohol in Blätt Schmelzp.: 60° (H.), 56° (F.). Verbindet sich direkt mit Brom. In Alkohol und A schwerer löslich als Erucasäure. Giebt beim Schmelzen mit Kali Arachinsäure $\text{C}_{20}\text{H}_{40}\text{O}_2$ (GOLDSCHMIEDT, J. 1877, 728).

Salze: HAUSSKNECHT. — $\text{NaC}_{22}\text{H}_{41}\text{O}_2$. Krystallisirt aus Alkohol in Blättchen. — Magnesiumsalz ist in Wasser unlöslich; krystallisirt aus Alkohol. — Das Bleisalz i warmem Aether äußerst schwer löslich.

IX. Säuren $C_nH_{n-4}O_2$.

Säuren von der Formel $C_nH_{n-4}O_2$ entstehen: 1. durch Anlagerung von CO_2 an die (Natrium-)Derivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{n-2} . $C_2HNa + CO_2 = C_2HO_2Na$. Durch Behandeln von substituierten Säuren $C_nH_{n-2}ClO_2$ oder $C_nH_{n-2}ClO$ mit chem. Kali. $C_4H_2ClO_2 - HCl = C_4H_2O_2$ und $C_{16}H_{10}Br_2O_2 - 2HBr = C_{16}H_{10}O_2$. Durch zweimalige Einführung eines Alkoholradikals C_nH_{n-1} in 1 Mol. Essigsäure: $2C_nH_{n-1}CO_2H$ (siehe Diallylessigsäure). — Die Säuren $C_nH_{n-4}O_2$ nehmen direkt (2 und 4 Atome) auf, ebenso Haloïdsäuren und (2 Atome) Wasserstoff, doch nur selten eine Addition von 4 Atomen Wasserstoff zu bewirken. Höheren Homologen $C_nH_{n-4}O_2$ liefern bei der Oxydation mit rauchender Salpetersäure Säuren $C_nH_{n-4}O_4$ mit gleichem Kohlenstoffgehalt und daneben (zwei) Säuren $C_nH_{n-2}O_4$, sowie aldehydartige Körper $C_nH_{n-2}O_2$ mit halb so viel Sauerstoff im Molekül. $2C_{16}H_{10}O_2 + O_2 = C_{16}H_{10}O_4 + C_8H_{10}O_4 + C_8H_{10}O_2$.

$C_3H_2O_2$.

Propiolsäure $C_3HClO_2 = CCl : C.CO_2H$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Propiolsäure mit Barytwasser auf $65-70^\circ$ entsteht chlorpropiolsaures Baryum (H. A. 203, 92). $C_3H_2Cl_2O_2 = C_3HClO_2 + HCl$. — Das Baryumsalz wird mit Wasser zerlegt und die freie Säure in Aether aufgenommen. — Das Silbersalz ist schwer löslich in Wasser. Es explodiert beim Erwärmen, durch conc. H_2SO_4 und durch Schlag. In verdünnten Säuren übergossen entwickelt es selbstentzündliches Chloracetylen C_2HCl .

Propiolsäure $C_3HBrO_2 = CBr : C.CO_2H$. *Bildung.* Entsteht in kleiner Menge beim Eintragen von Mucobromsäure $C_3H_2Br_2O_2$ in mit Wasser angerührtes Barytwasser (JACKSON, HILL, B. 11, 1675). $C_3H_2Br_2O_2 + H_2O = C_3HBrO_2 + HBr + CH_2O_2$ (Säure). — Die freie Säure scheint sehr unbeständig zu sein. Das Baryumsalz C_3BrO_2 krystallisiert in kleinen Nadeln. Es löst sich leicht in Wasser und zerfällt beim Kochen mit Wasser in Bromacetylen C_2HBr , CO_2 und $BaCO_3$. $C_3BrO_2 + H_2O = 2C_2HBr + BaCO_3 + CO_2$. — Das Silbersalz zersetzt sich schon in Wasser in Bromacetylen Silber und CO_2 . $Ag.C_3BrO_2 = C_2BrAg + CO_2$.

Propiolsäure $C_3H_2O_2 = CH_2.C : C.CO_2H$.

Bildung. Beim Kochen von β -Chlorcrotonsäure $CH_2.CCl : CH.CO_2H$ mit überflüssiger Kalilauge (GEUTHER, Z. 1871, 245). — Allylnatrium C_3H_3Na verbindet sich mit CO_2 zu tetrolsaurem Natrium (LAGERMARK, Z. 12, 290). — *Darstellung.* β -Chlorcrotonsäureäthylester (das Einwirkungsprodukt von PCl_5 auf Acetylessigäther) wird 24 Stunden lang mit 80 g KOH, 480 g Wasser und 100 g Alkohol auf dem Wasserbade gekocht. Man destilliert den Alkohol ab, säuert den Rückstand mit H_2SO_4 an und fällt die β -Chlorcrotonsäure ab. Dem sauren Rückstand entzieht man durch alkoholfreien Aether die überschüssige Säure (KAHLBAUM, B. 12, 2338).

Eigenschaften. Dampfe, breite Tafeln. Schmelzp.: 76° ; Siedep.: 203° . Sublimiert leicht (K.); zerfällt unter beträchtlichem Verlust (L.) in Blättern. Mit Wasserdämpfen nicht flüchtig. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, leicht in CS_2 , $CHCl_3$. — Bei 211° (bei der Dampfdichtebestimmung) glatt in CO_2 und Allylen C_3H_4 . Verkohlt direkt mit Brom (LAGERMARK). Beim Einleiten von HCl in eine alkoholische Lösung der Säure entsteht Chlorcrotonsäureester (L.).

Salze sind bis auf das Silber- und Quecksilbersalz leicht löslich in Wasser und zerfallen. Sie reducieren schon in der Kälte Gold- und Quecksilberoxydullösungen (LAGERMARK). $NH_4.C_3H_2O_2$. Gummi, wird mit der Zeit krystallinisch. Schmelzp.: 145° . — $Li\bar{A}$ zerfließlich. — $Na\bar{A}$. Krystallinisch. — $K\bar{A}$ (bei 100°). Flache Prismen (aus Alkohol leicht löslich in Alkohol. — $Mg\bar{A}_2 + 3H_2O$. — $Ca\bar{A}_2 + 3H_2O$. Kleine Nadeln; zerfallen beim Erhitzen. — $Ba\bar{A}_2 + 3H_2O$. Warzen. — $Zn\bar{A}_2 + H_2O$. Beerenförmige, kleine Prismen (absolutem Alkohol; charakteristisch), leicht löslich in absolutem Alkohol. — $Cd\bar{A}_2$. Nadeln; löslich in 40 Thln. Alkohol (von 92%) bei 15° . — $Pb\bar{A}_2 + H_2O$. Kleine Nadeln (aus Alkohol); löslich in 65 Thln. Alkohol (von 92%) bei 20° . Zersetzt sich beim Erhitzen in Wasser. — $Cu\bar{A}_2 + xH_2O$. Blaue, rhombische Tafeln. — Das Silbersalz zerfällt in der Kälte in CO_2 und Allylen Silber. — Die Darstellung eines Äthylesters gelingt (LAGERMARK).

Propiolsäurechlorid $C_3H_2O_2Cl$. *Darstellung.* Durch Behandeln des Natriumsalzes mit einem absoluten Gemisch von Aether und PCl_5 (LAGERMARK). — Flüssig; raucht an der Luft zerfällt; verkohlt beim Erhitzen. Wird durch Wasser leicht zersetzt. Liefert in absolutem Alkohol Chloräthyl. $C_3H_2O_2Cl + C_2H_5ONa = C_2H_5Cl + Na.C_3H_2O_2$.

3. Säuren $C_6H_8O_2$.

1. **Sorbinsäure.** *Vorkommen.* Im Saft der unreifen Vogelbeeren (HOFMAN 110, 129). — *Darstellung.* Der Saft unreifer Vogelbeeren wird mit Kalk unvollständig tralisirt, durch Concentriren der saure äpfelsaure Kalk entfernt und das Filtrat mit Schwefelsäure destillirt. Das Destillat wird mit Soda neutralisirt, eingedampft und mit H_2SO_4 versetzt. Die rohe ölige Säure erwärmt man gelinde mit festem Kali, um fremde Beimengungen zu zerstören. — Krystallisirt aus einem siedenden Gemenge von 1 Vol. Alkohol und 1 Vol. Wasser in zolllangen Nadeln. Schmelzp.: $134,5^\circ$. Siedet bei 228° unter Zersetzung sich mit Wasserdämpfen unzersetzt verflüchtigen. Fast unlöslich in kaltem, leicht löslich in heißem Wasser. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Bildet mit Natriumamalgam Hydrosorbinsäure $C_6H_{10}O_2$. Eine Lösung von Sorbinsäure in CS_2 wird mit 2 und 4 Atome Brom auf (S. 370 u. 278). Verbindet sich mit rauchender Bromwasserstoffsäure in der Kälte zu Dibromcapronsäure (S. 278); mit HJ entsteht aber Jodcapronsäure $C_6H_{11}JO_2$. — $Ca(C_6H_7O_2)_2$. — $Ba(C_6H_7O_2)_2$. Silberglänzende Schuppen, in siedendem Wasser kaum mehr löslich als in kaltem. In Alkohol schwerer löslich.

Aethylester $C_2H_5.C_6H_7O_2$. Siedep.: $195,5^\circ$.

Das Chlorid entsteht aus der Säure und PCl_5 . Es giebt mit NH_3 das $C_6H_7O.NH_2$, welches in Nadeln krystallisirt und sich in Wasser und Alkohol löst.

2. **Isosorbinsäure $(CH_3)_2.CH.C : C.CO_2H$.** *Bildung.* Isopropylacetylnatrium $CH_3.C : C.Na$ verbindet sich heftig mit Kohlensäureanhydrid (LAGERMARK, ELIXIR 11, 125). Da dem Isopropylacetylnatrium die Verbindung C_6H_5Na beige gemischt, so entsteht neben Isosorbinsäure eine Säure $C_6H_{10}O_2$, die bisher nicht von Isosorbinsäure getrennt werden konnte. — Flüssig. Verbindet sich direkt mit rauchender Bromwasserstoffsäure zu $C_6H_{10}Br_2O_2$.

3. **Säure $C_6H_8O_2$ aus Brenzterebinsäure.** *Bildung.* Die Säure $C_6H_8Br_2O_2$ (Brenzterebinsäure und Brom) wird mit alkoholischem Kali gekocht (MIELCK, A. 11, 125). — Krystallinische Masse, in Wasser ziemlich leicht löslich. Schmelzp.: $93-96^\circ$. Wasserdämpfen flüchtig. — Das Baryumsalz $Ba(C_6H_7O_2)_2$ ist amorph.

4. Ein Aldehyd C_6H_8O entsteht beim Erhitzen von 1 Thl. Crotonaldehyd und 1 Thl. Acetaldehyd mit etwas $ZnCl_2$ auf 100° (KEKULÉ, A. 162, 105). — Siedep.: 172° . Durch Oxydation in eine krystallisirte Säure über, deren Silbersalz ebenfalls krystallinisch ist.

4. Säure $C_7H_{10}O_2$.

Benzoleinsäure $C_7H_{10}O_2$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf eine siedende, gesättigte, wässrige Lösung von Benzoësäure, neben Benzylalkohol ein krystallisirter Körper $C_{14}H_{14}O_2$ (HERRMANN, A. 132, 75). Während der Reaction ist die Lösung durch Salzsäuregas sauer zu erhalten. — Baldrianartig, äußerst widerlich riechende Flüssigkeit. Schwerer als Wasser und darin wenig löslich. Schwache Salze. Das Na- und K-Salz sind sehr hygroskopisch und zersetzen sich rasch an der Luft.

Der Ester $C_7H_8.C_7H_9O_2$ ist ölig. Er nimmt an der Luft einen sehr unangenehmen Geruch an.

5. Säure $C_8H_{11}O_2$.

Diallylessigsäure $CH(C_3H_5)_2.CO_2H$. *Bildung.* Entsteht, neben CO_2 , Allyl- und Essigsäure, beim Kochen von Diallylacetessigäther mit concentrirter wässriger Kalilauge. $CH_3.COC(C_3H_5)_2.CO_2.C_2H_5 + 2KOH = CH(C_3H_5)_2.CO_2K + CH_3.CO_2K + C_2H_5OH$ (WOLFF, A. 201, 49; REBOUL, Bl. 29, 228). — Diallylmalonsäure $C(C_3H_5)_2(CO_2H)_2$ fällt beim Erhitzen in CO_2 und Diallylessigsäure (CONRAD, BISCHOFF, A. 204, 125). Unangenehm riechendes Oel; Siedep.: $221-222^\circ$ (W.), $219-220^\circ$ (C., B.), $224-225^\circ$ (spec. Gew. = 0,9578 bei 13° (R.); = 0,9495 bei 25° (gegen Wasser von $17,5^\circ$). Fast unlöslich in Wasser. Mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. Wird von Kaliumpermanangan zu CO_2 und Oxalsäure oxydirt und von Salpetersäure (spec. Gew. = 1,2) zu Tricarbonsäure (W.). — Natriumamalgam ist ohne Wirkung.

$Ca(C_8H_{11}O_2)_2 + 2H_2O$. Feine Blättchen, in heißem Wasser weniger löslich als in kaltem (W.). — Das Baryumsalz ist amorph, in Wasser leicht löslich (W.). — $Ag\bar{A}$. Niederfällt aus feinen glänzenden Schüppchen bestehend (W.). 100 Thle. Wasser lösen bei 15° 0,4 und bei Siedehitze 0,754 Thle. Salz (C., B.).

Aethylester $C_2H_5.C_8H_{11}O_2$. Siedep. 195° (REBOUL).

6. Camphinsäure $C_{10}H_{16}O_2$.

Bildung. Beim Einleiten (20—25 Liter) Luft in eine kochende Lösung von Natriumcampher $C_{10}H_{16}NaO$ (100 g Campher, 300 g Xylol, 12 g Natrium) in Xylol, neben Ca-

Isr. $C_{10}H_{16}NaO + O = C_{10}H_{14}NaO_2$ (MONTGOLFIER, *A. ch.* [5] 14, 70). — Zähe Masse, schwerer als Wasser. Löslich in 600 Thln. Wasser von 19°. Sehr leicht löslich in CS_2 , Aether und Alkohol. Drehungsvermögen in alkoholischer Lösung $[\alpha]_D = +15^\circ 45'$. Wird bei längerem Aufbewahren über Schwefelsäure fast fest, hart und brüchig. Giebt bei der Oxydation mit alkalischem Kaliumpermanganat Camphersäure, neben wenig Essigsäure und Toluylsäure (?). — Beim Glühen des Calciumsalzes mit Calciumformiat entsteht Campher $C_{10}H_{16}O$, neben Camphren $C_9H_{14}O$ (S. 377) (MONTGOLFIER, *Bl.* 31, 529).

Das Kupfersalz $Cu(C_{10}H_{12}O_2)_2$ (bei 140°) ist ein grüner Niederschlag, löslich in starkem Alkohol, C_6H_6 , $CHCl_3$.

Säuren $C_{11}H_{18}O_2$.

Undecolsäure. *Bildung.* Aus Undecylensäurebromid $C_{11}H_{20}Br_2O_2$ (S. 372) und alkoholischem Kali bei 180° (KRAFFT, *B.* 11, 1414). — Dünne Blättchen; Schmelzp.: 10°. Siedet nur im luftverdünnten Raume unzersetzt. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol u. s. w. Giebt beim Schmelzen mit Kali Oenanthsäure (?) und beim Behandeln mit rauchender Salpetersäure Azeläinsäure $C_9H_{16}O_4$.

$Ca \cdot C_{11}H_{17}O_2 + H_2O = Ba(C_{11}H_{17}O_2)_2$. Warzige Krusten, löslich in 212 Thln. Wasser 15,5°. — $Ag \cdot C_{11}H_{17}O_2$.

Diäthylenyläthyl-Isopropyleessigsäure (?). *Bildung.* Beim Ueberleiten von CO , 160°, über ein Gemenge von Natrium-Isovalerianat und Natriumalkoholat (LOOS, *A.* 324). — Flüssig; Siedep.: 270–280°.

Myristolsäure $C_{14}H_{24}O_2$.

Darstellung. Man leitet (2 Mol.) Chlor durch auf 100° erhitzte Myristinsäure $C_{14}H_{26}O_2$, behandelt das Produkt mit alkoholischem Kali (MASINO, *A.* 202, 175). — Gelbliches Öl. Erstarrt in der Kälte und schmilzt dann bei 12°. Wird durch NO_2 nicht fest. Giebt mit Zucker und Schwefelsäure die PETTENKOFER'sche Reaktion.

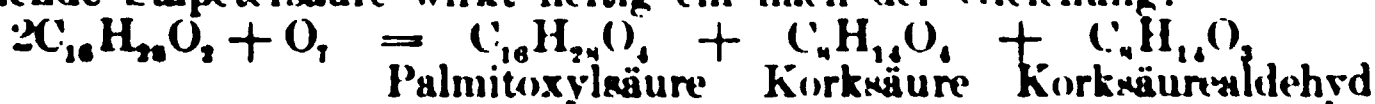
Dibrommyristolsäure $C_{14}H_{22}Br_2O_2$. *Bildung.* Das Additionsprodukt von Brom und Myristolsäure $C_{14}H_{24}Br_2O_2$ zerfällt schon bei gewöhnlicher Temperatur in HBr und Dibrommyristolsäure, welche beim Behandeln mit Zink und Salzsäure wieder in Myristolsäure übergeht (MASINO).

Säure $C_{14}H_{26}O_2$ (?).

Diamenylvaleriansäure. *Bildung.* Entsteht, neben Amenylvaleriansäure $C_{10}H_{18}O_2$, beim Ueberleiten von Kohlenoxyd bei 160° über ein Gemenge von Natriumisoamylat $C_5H_{11}ONa$ und Natriumisovalerianat $C_5H_9O_2Na$ (FRÖLICH, GEUTHER, *A.* 202, 304). — Flüssig; Siedep.: 300–306°.

Säuren $C_{16}H_{30}O_2$.

Palmitolsäure. *Bildung.* Aus Bromhypogäsaure $C_{16}H_{30}Br_2O_2$ (oder aus beiden Isomerenpalmitinsäuren $C_{16}H_{30}Br_2O_2$) (S. 279), und alkoholischem Kali bei 170–180° (SCHRÖDER, *A.* 143, 27). — Feine seidenglänzende Nadeln. In Wasser unlöslich, sehr leicht löslich in Alkohol oder Aether. Schmelzp.: 42°. Verbindet sich direkt mit 2 und 4 Atomen Sauerstoff. Rauchende Salpetersäure wirkt heftig ein nach der Gleichung:



$Ca(C_{16}H_{27}O_2)_2$. Entsteht beim Fällen einer alkoholischen Lösung der Säure mit einer concentrirten Lösung von Baryumacetat in verdünntem Alkohol; in Wasser und kaltem Alkohol unlöslich. Abscheidet sich aus kochendem absoluten Alkohol als glänzende körnig-krystallinische Masse. — $Ag \cdot C_{16}H_{27}O_2$. Amorpher Niederschlag. Schwärzt sich sehr leicht am Licht.

Brompalmitolsäure $C_{16}H_{27}BrO_2$. *Bildung.* Aus Tribromstearinsäure und alkoholischem Kali (SCHRÖDER). — Fest; Schmelzp.: 31°.

Leinölsäure. *Vorkommen.* An Glycerin gebunden im Leinöl. — *Darstellung.* Verseift Leinöl mit Natronlauge, löst die ausgesalzene Seife in Wasser und fällt mit $CaCl_2$. Der Niederschlag wird das leinölsäure Salz durch Aether entzogen und daraus die freie Säure abgeschieden. Man löst Letztere in Alkohol, fällt mit NH_4 und $BaCl_2$ und krystallisirt den Niederschlag wiederholt aus Aether um (SCHÖLER, *A.* 101, 252). — Schwach gelbliches Öl; bei -18° flüssig; spec. Gew. = 0,9206 bei 14°. Liefert mit salpetriger Säure kein festes Produkt. — Oxydirt sich an der Luft zu einer harzigen Säure $C_{16}H_{24}O_4$ und zu einem neutralen, in Aether unlöslichen Linoxyn $C_{16}H_{34}O_{11}$ (MULDER, *J.* 1865, 324). — Mit Salpetersäure wird Leinölsäure zu Korksäure oxydirt (SACC, *A.* 51, 213). — Die Salze der Leinölsäure krystallisiren nicht. Die ätherische Lösung des Bleisalzes hinterlässt bei der Verdunstung an der Luft das Bleisalz der Oxyleinölsäure $C_{16}H_{26}O_3$.

Brom wirkt heftig auf Leinölsäure ein, unter Entbindung von HBr. Kalter, entzieht dem Reaktionsprodukte ein Oel, während die Säure $C_{18}H_{34}Br_2O_2 (= C_{18}H + 2H_2O)$ zurück bleibt. Diese krystallisirt aus kochendem Alkohol in Blättchen (GUTH, Z. 1865, 563).

11. Elaeomargarinsäure $C_{17}H_{30}O_2$.

Vorkommen. An Glycerin gebunden, neben Elaeolsäure, im Oel der von *Elaeococca vernicia* (CLOËZ, Bl. 26, 286 und 28, 24). — Rhombische Tafeln, in sehr leicht löslich. Schmelzp.: 48° . Wird an der Luft harzig durch Sauerstoffabgabe. Eine alkoholische Lösung der Säure scheidet am Licht Blättchen der isomeren Stearinsäure aus, die bei 71° schmilzt. War das *Elaeococca*-öl dem Lichte ausgesetzt, so enthält es elaeostearinsäurehaltiges Glycerin. — Elaeomargarinsäure und Elaeostearinsäure verwandeln sich beim Erhitzen in mit Wasserstoff gefüllten Röhren auf $175\text{--}180^\circ$ in isomere, flüssige Elaeolsäure (CLOËZ, J. 1878, 738).

12. Stearolsäure $C_{18}H_{32}O_2$.

Bildung. Aus Bromölsäure $C_{18}H_{34}Br_2O_2$ oder den beiden Dibromstearinsäuren $C_{18}H_{34}Br_2O_2$ und alkoholischem Kali bei 100° (OVERBECK, A. 140, 49). — Krystall in langen Prismen. Schmelzp.: 48° . Destillirt größtentheils unzersetzt. In Wasser unlöslich; in kaltem Alkohol wenig, in heißem leicht löslich. Verbindet sich direkt mit 4 Atomen Brom, aber nicht mit Wasserstoff. Liefert mit rauchender Salpetersäure Stearoxylsäure $C_{18}H_{32}O_4$, Azelaälsäure $C_9H_{16}O_4$ und Azelaälsäurealdehyd (LIMPACH (A. 190, 297) erhielt bei dieser Reaktion, außer Stearoxylsäure und Stearinsäure, Pelargonsäure und Stickoxydpelargonsäure, aber keinen Azelaälsäurealdehyd. Beim Schmelzen mit Kali, in niedriger Temperatur, entsteht eine bei 21° schmelzende Säure $C_{18}H_{30}O_2$ (Hypogälsäure?) und beim Schmelzen bei möglichst hoher Temperatur Myristinsäure $C_{14}H_{28}O_2$ (MARASSE, B. 2, 359). — Die Salze der Stearolsäure krystallisiren gut.

$Ca(C_{18}H_{31}O_2)_2 + H_2O$. Nadeln, in kaltem Alkohol ziemlich leicht löslich. — $Ba(C_{18}H_{31}O_2)_2$ wird aus wässriger Lösung durch Fällung erhalten. Scheidet sich aus kochendem Alkohol krystallinisch aus. — $Ag.C_{18}H_{31}O_2$. Körniger Niederschlag.

13. Behenolsäure $C_{22}H_{40}O_2$.

Bildung. Aus Dibrombehensäure $C_{22}H_{42}Br_2O_2$ und alkoholischem Kali bei 100° (HAUSSKNECHT, A. 143, 41). — Nadeln; Schmelzp.: $57,5^\circ$. Leicht löslich in Alkohol, nicht in Wasser. Verbindet sich mit 2 und 4 Atomen Brom. Giebt mit rauchender Salpetersäure Dioxybehenolsäure $C_{22}H_{40}O_4$, Brassylsäure $C_{11}H_{20}O_4$ und den Aldehyd $C_{11}H_{20}O_3$.

$Mg(C_{22}H_{39}O_2)_2 \cdot 3H_2O$. Krystallisirt aus absolutem Alkohol. — $Ba(C_{22}H_{39}O_2)_2$. In Wasser unlöslicher Niederschlag.

B. Durch Behandeln von alkylirten Acetylessigäthern mit Brom entstehen sulfonirte Ketone, welche von alkoholischem Kali unter Bildung von Säuren $C_nH_{2n-4}O_2$ zerlegt werden.

$CH_3.CO.CHBr.CH_3 + H_2O = \begin{matrix} CH_2.CH_2 \\ | \quad | \\ CO \quad CO \end{matrix} + HBr + H_4$ (DEMARÇAY, A. ch. 433).

Diese Säuren sind nur als krystallisirte Hydrate $3C_nH_{2n-4}O_2 + H_2O$ bekannt, die nicht unzersetzt flüchtig sind. Sie lösen sich meist in siedendem Wasser und geben mit Eisenchlorid eine intensiv violettrothe Färbung. Beim Schmelzen zerfallen sie glatt in Ameisensäure und eine Säure $C_nH_{2n-2}O_2$ ($C_nH_{2n-4}O_2 + 2H_2O = C_{n-1}H_{2n-2}O_2 + H_2CO_3$). Sie nehmen direkt Brom auf, werden aber von Reduktionsmitteln nicht angegriffen. Mit PCl_5 liefern sie die Chloride $C_nH_{2n-4}O.Cl_2$, die noch nicht in Säuren $C_nH_{2n-4}O_2$ zurück verwandelt werden konnten. — Es sind kräftige Säuren, die Salze zerlegen, deren Salze aber meist der eigenthümlichen Formel $2Me_2O \cdot 5C_nH_{2n-4}O_2$ entsprechen. DEMARÇAY betrachtet diese Säuren als Diketone $C_nH_{2n}(CO)_2$.

1. Tetrinsäure $3C_4H_4O_2 + H_2O$.

Darstellung. Man übergießt 72 g Methylacetessigäther $CH_3.CO.CH(CH_3).CO_2C$ mit 10 g Wasser und setzt unter Abkühlen allmählich 80 Thle. Brom hinzu. Nach 10—11 Tagen fügt man das 3—4fache Volumen Wasser hinzu und zerlegt das gefällte Oel durch Filtration und etwas Alkohol. Vom Produkte wird der Alkohol durch Wasserdampf abdestillirt, der Rückstand mit HCl zerlegt. Die abgeschiedene Tetrinsäure krystallisirt man zunächst aus Wasser und dann aus mit Alkohol versetztem Chloroform um (DEMARÇAY, A. ch. [5] 20, 45 Bl. 33, 518). — Lange Nadeln oder trikline Prismen. Schmelzp.: 189° . Sied

zung bei 268—280°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und in heissem Wasser. Löst sich bei 13,5° in 65,7 Thln. Wasser. Kaum löslich in $CHCl_3$, ziemlich löslich in kochendem, mit etwas Alkohol versetztem Chloroform. Verharzt beim Erhitzen dünnter Salzsäure auf 150°. Zerfällt beim Erhitzen mit Kali auf 150° glatt in Essigsäure und Propionsäure. $C_4H_4O_2 + 2H_2O = CH_3CO_2H + C_2H_3O_2H$. — Rauchende Salpetersäure bildet in der Kälte krystallisirte Nitroverbindungen; in der Wärme findet Verbrennung statt. $KMnO_4$ oxydirt zu CO_2 und Essigsäure. — Natriumamalgam, Zink und HCl sind ohne Wirkung. — Tetrinsäure bildet mit Brom ein sehr unbeständiges öliges Additionsprodukt. Tetrinsäure ist eine kräftige Säure, deren gut krystallisirte Salze meist der Formel $5C_4H_4O_2 \cdot 2Me_2O$ entsprechen; doch giebt es auch Salze Me_2O und $2C_4H_4O_2 \cdot Me_2O$.

Hydrat $H_4O_2 \cdot 5C_4H_4O_2$. In Wasser sehr leicht lösliche Krystalle. — $2Na_2O \cdot 5C_4H_4O_2 + 12H_2O$. Tafeln. — $2K_2O \cdot 5C_4H_4O_2$. Sehr feine Blättchen. — $2MgO \cdot 5C_4H_4O_2 + 10H_2O$. Krystalle. Leicht löslich in Wasser. Verliert bei 100° $8H_2O$. — $2CaO \cdot 5C_4H_4O_2 + 2H_2O$. Sphärische Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser. — $2BaO \cdot 5C_4H_4O_2 + 3H_2O$. Seideglänzende, in Wasser sehr leicht lösliche Krystallmasse. Entsteht beim Sättigen von Tetrinsäure mit Wasser. — $2ZnO \cdot 5C_4H_4O_2 + H_2O$. Krusten. — $CuO \cdot C_4H_4O_2$. Blaues Pulver. Entsteht beim Fälln des Ammoniaksalzes mit $CuSO_4$ in der Hitze. — $2Ag_2O \cdot 5C_4H_4O_2$. Krystallnadeln, wenig löslich in Wasser.

Chlorid $C_4H_4O \cdot Cl_2$. *Bildung*. Durch Behandeln von Tetrinsäure mit PCl_5 . — Siedep.: 172°; spec. Gew. = 1,471 bei 10,5°. Wird von Wasser, Alkohol und Aether kaum angegriffen. Giebt mit Chlor und Brom krystallisirte Additionsprodukte. — bei längerem Aufbewahren unter Bildung einer flüchtigen, bei 98—99° schmelzenden Säure.

Chlorhydrat $C_4H_4O \cdot Cl_2$. Tafeln; Schmelzp.: 49°. Wird von Wasser, Alkohol und Aether in der Kälte nicht angegriffen.

Bromhydrat $C_4H_4O \cdot Cl_2 \cdot Br_2$. Krystalle; schmilzt unter Zersetzung bei 66°.

Essigsäure $3C_4H_4O_2 + H_2O$.

Bildung. Entsteht aus Aethylacetessigäther $CH_3 \cdot CO \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO \cdot C_2H_5$ durch Behandeln desselben erst mit Brom und dann mit alkoholischem Kali (DEMARÇAY, A. ch. [5] 20, 467). — Orthorhombische Krystalle (aus Wasser). Schmelzp.: 128°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und kochendem Wasser, ziemlich löslich in kochendem Chloroform. Zerfällt beim Schmelzen mit Kali in Ameisensäure und Buttersäure. Bildet mit Brom ein flüssiges Additionsprodukt.

Hydrat $5C_4H_4O_2 + 2H_2O$. Krystallmasse, sehr leicht löslich in Wasser. — $2BaO \cdot 5C_4H_4O_2$. Krystalle, in Wasser sehr leicht löslich.

Chlorid $C_4H_4O \cdot Cl_2$. Flüssig; Siedep.: 189—191°. Wandelt sich allmählich in eine Säure um. Nimmt direkt Chlor und Brom auf.

Valeriansäure $3C_4H_4O_2 + H_2O$.

Bildung. Durch Behandeln von Propylacetessigäther erst mit Brom und dann mit alkoholischem Kali (DEMARÇAY, A. ch. [5] 20, 468). — Große Tafeln (aus Wasser). Schmelzp.: 126°. Löst sich viel schwerer in H_2O , aber viel leichter in $CHCl_3$ als die Homologen. Zerfällt beim Schmelzen mit Kali in Ameisensäure und Valeriansäure. **Chlorid** ist ein nicht unzersetzt siedendes Oel.

Isovaleriansäure $3C_4H_4O_2 + H_2O$. *Bildung*. Aus Isopropylacetessigäther mit Brom und alkoholischem Kali (DEMARÇAY, A. ch. [5] 20, 469). — Große orthorhombische Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 124°. Zerfällt leicht in Ameisensäure und Valeriansäure. **Hydrat** $5C_4H_4O_2 + 16H_2O$. Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser.

Chlorid $C_4H_4O \cdot Cl_2$ ist flüssig und nicht destillirbar. Es bildet mit Brom eine krystallisirte Verbindung, die bei 96° schmilzt.

Isocaproinsäure $3C_4H_4O_2 + H_2O$.

Bildung. Aus Isobutylacetessigäther mit Brom und alkoholischem Kali (DEMARÇAY, A. ch. [5] 20, 472). — Flache Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 150—151°. Wird von Kaliumpermanganat und Capronsäure zerlegt. Liefert mit Brom ein flüssiges Additionsprodukt. — $2BaO \cdot 5C_4H_4O_2 + 10H_2O$. Nadeln (aus Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser.

X. Säuren $C_nH_{2n-6}O_2$.**1. Terebentilsäure** $C_{10}H_{16}O_2$.

Bildung. Die Dämpfe von Terpin $C_{10}H_{16} \cdot 2H_2O$ werden bei 400° über N geleitet (PERSONNE, A. 100, 253). Konnte von HEMPEL (A. 180, 86) nicht erhalten. — Aus kleinen Krystallnadeln bestehendes Pulver. Schmelzp.: 90° ; Siedep.: 250° . In kaltem Wasser fast unlöslich, löslicher in siedendem. In Alkohol und Aether leicht löslich. Sublimirt in Blättern.

Das Kaliumsalz bildet kleine Nadeln, auch das Silbersalz krystallisirt, das ist ein Gummi.

2. Triäthenylbuttersäure $C_{10}H_{14}O_2$.

Bildung. Beim Ueberleiten von Kohlenoxyd über ein Gemenge von Natrium und Natriumacetat bei 205° (GEUTHER, FRÖLICH, A. 202, 309). — Flüssig; Siedep.: 250° bis 260° .

3. Triäthenyläthylisopropylelessigsäure $C_{13}H_{20}O_2$.

Bildung. Beim Ueberleiten von CO über ein Gemenge von Natriumäthyl und Natriumisovalerianat bei 160° (Loos, A. 202, 324). — Dickkölig; Siedep.: 280° .

4. Pyroricinsäure $C_{18}H_{30}O_2$ (?).

Bildung. Bei der Destillation von Ricinusöl bis zum Aufblähen bleibt ein schwammiger Rückstand, der nach dem Waschen mit Alkohol der Formel $C_{18}H_{30}O_2$ (Pyroricinsäureallylester?) entspricht (SLANEK, J. 1854, 464). Durch Seifen dieses Rückstandes mit Kalilauge, Aussalzen u. s. w. wird die freie Pyroricinsäure gewonnen. — Sie bildet eine gelbe, dickflüssige Masse. Beim Erhitzen mit Kalk auf 200° soll aus ihr Caprylsäure entstehen. Das Bleisalz ist in Aether unlöslich.

XI. Ketone $C_nH_{2n-2}O$.

Aus den Säuren $C_nH_{2n-2}O_2$ sind bis jetzt keine Ketone dargestellt worden. Gesättigten Ketone $C_nH_{2n-2}O$ entstehen aus den Ketonen $C_nH_{2n}O$ durch Wasserelektrolyse: $2C_3H_8O - H_2O = C_6H_{10}O$. Dem Dimethylketon $(CH_3)_2CO$ kann durch Schwefelsäure Aetzkalk u. s. w. Wasser entzogen werden. Bei den höheren Ketonen C_nH_{2n} geschieht dies nur durch Zinkalkyle (PAWLOW).

Die Ketone $C_nH_{2n-2}O$ verbinden sich direkt mit Brom, HCl, HJ, NH_3 und anderen Stoffen.

1. Ketone $C_6H_{10}O$.

1. Mesityloxyd $(CH_3)_2C:CH.CO.CH_3$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von SO_2 auf Aceton (KANE), Kalk (FITTIG, A. 110, 32), Zinkmethyl oder Zinkäthyl (PAWLOW, A. 180, 4) auf Aceton. — Mit Salzsäure gesättigtes Aceton giebt beim Behandeln mit alkoholischer Kali Mesityloxyd (KANE). — *Darstellung.* Reines, wasserfreies Aceton wird ohne Aether mit trockenem Salzsäuregas gesättigt und dann 2—3 Wochen in der Kälte stehen gelassen. Das Produkt wird mit Wasser gewaschen, schüttelt es mit concentrirter Natronlauge und destillirt. Das Destillat zerfällt beim Fractioniren in Mesityloxyd (Siedep.: $129-131^\circ$) und Phorone (Siedep.: $180-200^\circ$) (KASANZEW, Z. 7, 173; vgl. CLAISEN, A. 180, 4). — Stark nach Terpentinöl riechende Flüssigkeit. Siedep.: 130° ; spec. Gew. = 0,848 bei 23° . Unlöslich in Wasser, in allen Verhältnissen mit Alkohol mischbar. Geht beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Aceton über. Bei der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure entstehen Mesitylen C_9H_{12} und ein Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{14}$ (Siedep.: 190°) (HOLTMEYER, Z. 1867, 688). Bei anhaltendem Kochen von Mesityloxyd mit verdünnter Salpetersäure entstehen Essigsäure und Oxalsäure (CLAISEN). — PCl_5 erzeugt ein nicht flüchtiges Chlorid $C_6H_{10}Cl_2$, das stark nach Terpentinöl riecht, in Wasser unlöslich ist und an der Luft verharzt. Bei der Destillation über Kalk zerfällt es in C_6H_9Cl , eine bei 130° siedende, terpentinartig riechende Flüssigkeit (BAEYER, A. 180, 4).

Verbindungen. 1. Mesityloxyd verbindet sich leicht mit Ammoniak zu Mesitylacetamin $C_9H_{13}NO$ (S. 244).

2. Mit Brom. $C_6H_{10}O.Br_2$ (CLAISEN). Die Lösung von Mesityloxyd in CS_2 nimmt direkt (2 At.) Brom auf. Das Produkt kann mit Wasserdämpfen überdestillirt werden. — Schweres, äußerst leicht zersetzbares Oel.

Mit HJ. $C_8H_{11}JO$ (PAWLOW). Mesityloxyd absorbiert Jodwasserstoffgas. Die Verbindung ist ein schweres, dunkles Öl, das durch alkoholisches Kali wieder in HJ und Jod zerfällt.

Mit Wasserstoff. a. $C_{11}H_{20}O$ (CLAISEN). Man trägt (3procentiges) Natrium in die Lösung von 25 g Mesityloxyd in 75 ccm Alkohol und 25 ccm Wasser. Es fällt nach einigen Tagen mit Wasser. — Campherartig riechendes Öl, schwerer als Wasser und darin unlöslich. Siedep.: 213—217°. Gibt mit Chlorzink Kohlenwasserstoff $C_{11}H_{20}$ (?) u. a. (BAEYER).

$C_{11}H_{20}O$ (?). Entsteht in sehr kleiner Menge bei der Einwirkung von Natrium auf eine ziemlich verdünnte, wässrig-alkoholische Lösung von Mesityloxyd (N.). — Kleine Prismen. Schmelzp.: 110—120°.

Mit Blausäure. Säure $C_8H_{11}NO_3$. Mit Chlorwasserstoffgas gesättigtes Aceton 6—12 Tage stehen und wird dann mit Wasser gefällt. Das ölige Produkt kocht 24 Stunden lang mit KCy und Alkohol und filtriert dann nach dem Erkalten. Auf dem Filter bleibt ein in kaltem Wasser und Alkohol unlösliches Krystallpulver. Das Pulver kocht man mit Aetzkali, so lange NH_3 entweicht, destilliert dann den Alkohol ab und neutralisiert den Rückstand mit HCl, dampft stark ein und übersättigt mit HCl. Es fällt die Säure $C_8H_{11}NO_3$ aus. $C_8H_{10}O + 2HCN + 2H_2O = C_8H_{11}NO_3 + NH_3$ (N., A. 148, 351). — Krystallisiert aus siedendem Wasser in langen prismatischen Krystallen. Schmelzp.: 171°. Unlöslich in kaltem, ziemlich löslich in heißem Wasser und in Alkohol. Reagiert sauer, treibt CO_2 aus. Die Salze sind meist sehr löslich in Wasser. Wird von salpetriger Säure nicht angegriffen. — $Ag.C_8H_{11}NO_3$. Perlmutterglänzende Tafeln, in Wasser sehr löslich.

Mit Platinchlorür (?). $C_8H_{10}O.PtCl_4$. *Bildung.* Aus Aceton und $PtCl_4$ (S. 243). *Chlormesityloxyd* (?) $C_8H_7Cl_3O$. *Bildung.* Aus Aceton und Chlor (S. 250).

Dumasin. *Bildung.* Beim Durchleiten von Essigsäure oder Aceton durch eine feine Röhre oder bei raschem und starkem Erhitzen von Acetaten (KANE), namentlich von Bleizucker mit 1 Thl. CaO (HEINTZ, Pogg. 68, 277). — Gewürzhaft riechendes Öl. Siedep.: 120—125° (FITTIG, A. 110, 21). Leichter als Wasser und darin unlöslich. Verbindet sich mit Alkalidisulfiten (Unterschied von Mesityloxyd). — $C_8H_{10}O + 2H_2O$. Krystalle, leicht löslich in kaltem Wasser; kochendes Wasser bewirkt Zersetzung.

Chlordumasin C_8H_9ClO . *Bildung.* Beim Destillieren von Dumasin mit MnO_2 (FITTIG). — Öl. Siedep.: 150—155°. Verbindet sich nicht mit Alkalidisulfiten. *Allylaceton* $CH_3.CO.CH_2.CH_2.CH:CH_2$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Allyl-äther mit alkoholischem Kali (ZEIDLER, A. 187, 35). — Unangenehm riechende Flüssigkeit. Siedep.: 128—130°; spec. Gew. = 0,834 bei 27° (gegen H_2O von 17,5°). — Verbindet sich unter gewissen Umständen mit Natriumdisulfit zu einer amorphen, in Wasser unlöslichen Verbindung $C_8H_{10}O.(NaHSO_3)_2$ (Sulfonsäuresalz?) (O. HOFMANN, 1). — Wird vom Chromsäuregemisch zu CO_2 , Essigsäure und Oxalsäure oxydiert. Mit PCl_5 : C_8H_9Cl und $C_8H_{10}Cl_2$ (HENRY, J. 1878, 379).

Camphor. *Bildung.* Bei der Destillation von camphoronsaurem Calcium mit Kalk (KACHLER, 294). $C_8H_{11}O_2 = C_7H_{11}O + 2CO_2$. — Öl. Siedep.: 110—115°.

Isobutyrylacetone. *Bildung.* Bei der Destillation von camphoronsaurem Calcium mit Kalk (KACHLER, 294). $C_8H_{11}O_2 = C_7H_{11}O + 2CO_2$. — Öl. Siedep.: 110—115°.

Isobutyrylacetone. *Bildung.* Bei der Destillation von camphoronsaurem Calcium mit Kalk (KACHLER, 294). $C_8H_{11}O_2 = C_7H_{11}O + 2CO_2$. — Öl. Siedep.: 110—115°.

Isobutyrylacetone. *Bildung.* Bei der Destillation von camphoronsaurem Calcium mit Kalk (KACHLER, 294). $C_8H_{11}O_2 = C_7H_{11}O + 2CO_2$. — Öl. Siedep.: 110—115°.

Isobutyrylacetone. *Bildung.* Bei der Destillation von camphoronsaurem Calcium mit Kalk (KACHLER, 294). $C_8H_{11}O_2 = C_7H_{11}O + 2CO_2$. — Öl. Siedep.: 110—115°.

Isobutyrylacetone. *Bildung.* Bei der Destillation von camphoronsaurem Calcium mit Kalk (KACHLER, 294). $C_8H_{11}O_2 = C_7H_{11}O + 2CO_2$. — Öl. Siedep.: 110—115°.

= 0,8640 bei 0°; = 0,8490 bei 20°. — Die Verbindung $C_{12}H_{22}O.HCl$ ist ein gelbes Oel. — $C_{12}H_{22}O.HJ$.

6. Keton $C_{14}H_{26}O$ (?).

Amenylvaleron $C_4H_9.CO.C_9H_{17}$ (?). *Bildung.* Beim Ueberleiten von Kohle bei 160° über Natriumisoamylat $C_5H_{11}ONa$ (FRÖLICH, GEUTHER, A. 202, Flüssig. Siedep.: 279—285°; spec. Gew. = 0,836 bei 7°. Verbindet sich nicht mit $NaHSO_3$).

XII. Ketone $C_nH_{2n-4}O$.

1. Phoron $C_9H_{14}O = (CH_3)_2C:CH.CO.CH:C(CH_3)_2$ (?).

Bildung. Entsteht, neben Mesityloxyd, aus Aceton und Aetzkalk (FITTIG, A. 32), oder beim Behandeln von Aceton mit Salzsäure und dann mit alkoholischer Natronlauge (BAEYER, A. 140, 301). — Nitrosotriacetamin zerfällt beim Erwärmen mit Natronlauge glatt in Phoron, Wasser und Stickstoff. $C_9H_{16}N_2O_2 = C_9H_{14}O + N_2$ (HEINTZ, A. 187, 250). — *Darstellung.* Siehe Mesityloxyd (S. 375).

Große, gelblich grüne Prismen. Schmelzp.: 28°; Siedep.: 196°. Zerfällt beim Erhitzen mit P_2O_5 in wenig Aceton, H_2O und Pseudocumol C_9H_{12} (JACOBSEN, A. 855). Mit conc. H_2SO_4 erhält man Aceton, H_2O und Mesitylen C_9H_{12} , und bei Destillation mit verdünnter Schwefelsäure, Aceton und Mesityloxyd (CLAISEN, A. 187). Von verdünnter Salpetersäure wird Phoron zu Essigsäure und Oxalsäure oxydiert, es giebt ein Chlorid $C_9H_{13}Cl$, das mit alkoholischem Kali wieder in Phoron übergeht.

Verbindungen. 1. Mit Brom. Tetrabromid $C_9H_{14}O.Br_4$. — *Darstellung.* Wird in eine Lösung von Phoron in CS_2 getropft (CLAISEN). — Flache, sechsseitige Prismen. Schmelzp.: 88—89°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leicht in heißem Alkohol. Geht beim Behandeln mit Zink und Salzsäure in Isophoron $C_{10}H_{16}O$ über.

2. Mit HJ. $C_9H_{15}JO$. *Darstellung.* Man leitet HJ in ein Gemenge von Phoron und conc. Jodwasserstoffsäure (KASANZEW, Z. 7, 174). — Nicht flüchtiges Oel, krystallisiert bei Kälte und schmilzt dann bei +13°. Zerfällt mit alkoholischem Kali sofort in Phoron.

3. Mit Wasserstoff. Desoxyphoron $C_{18}H_{30}O$. *Bildung.* Beim Behandeln einer alkoholischen Phoronslösung mit Zink und Schwefelsäure, und ebenso aus Phoronsbromid (CLAISEN). — Krystallisiert aus heißem Alkohol oder Aether in kleinen Nadeln. Schmelzp.: 108—109°. Sublimiert; lässt sich mit Wasserdämpfen überdestillieren, ist löslich in Wasser. Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Alkohol.

4. Mit Blausäure. Mit Salzsäuregas gesättigtes Phoron wird mit Alkohol gekocht. Es entsteht ein neutrales, stickstoffhaltiges Krystallpulver, das aus Alkohol in Blättchen krystallisiert. In kaltem Wasser und Alkohol ist es unlöslich. Mit alkoholischem Kali gekocht, entweicht kein NH_3 (SIMPSON, S. 375).

2. Isophoron $C_9H_{14}O$.

Bildung. Bei der Destillation von 1 Thl. Zucker mit 3 Thln. Kalk (BAEYER, A. 162, 303), neben Metaceton (FRÉMY, A. 15, 278). Ebenso bei der Destillation von Syrups von Krümelzucker mit Kalk (LIÈS-BODART, A. 100, 353). — Aromatisches Oel. Siedep.: 208—212°. Wird vom Chromsäuregemisch zu Essigsäure und Oxalsäure $C_6H_{10}O_4$ oxydiert (KACHLER, A. 164, 82). PCl_5 erzeugt ein bei 175° schmelzendes Chlorid $C_9H_{13}Cl$. Mit P_2O_5 entsteht ein Kohlenwasserstoff C_9H_{12} (LIÈS).

3. Campherphoron (Camphren) $C_9H_{14}O$.

Bildung. Bei der Destillation von camphersaurem Calcium (GERHARDT, A. 72, 293); bei 5—6stündigem Erwärmen von 1 Thl. Campher mit 4 Thln. Schwefelsäure auf 100° (CHAUTARD, J. 1857, 483; SCHWANERT, A. 123, 298). — Gewürzhaftes Oel. Flüssigkeit. Siedep.: 200—205° (FITTIG, A. 112, 311); Siedep.: 230—235° (SCHWAB, A. 206—215° (KACHLER, A. 164, 88); spec. Gew. = 0,939 bei 12° (F.); = 0,9614 bei 20° (SCHW.). — Unlöslich in Wasser. Wird vom Chromsäuregemisch zu Essigsäure und Adipinsäure, von Salpetersäure (spec. Gew. = 1,25) zu Xylidinsäure $C_9H_8O_4$ oxydiert. — Mit P_2O_5 entsteht ein Kohlenwasserstoff C_9H_{12} . — PCl_5 liefert ein bei 205° schmelzendes Chlorid $C_9H_{13}Cl$ vom spec. Gew. = 1,038 bei 14° (SCHW.). — Natrium erzeugt die Verbindung $C_9H_{13}NaO$, aus welcher man durch Behandeln mit CH_3J oder CH_3I die Aether $C_9H_{13}.OCH_3$ (Siedep.: 225—230°) und $C_{18}H_{27}(C_2H_5O)_2$ (Siedep.: 230°) erhält (SCHW.). Ist vielleicht identisch mit Isophoron.

Diallylaceton $C_5H_8O = (C_2H_5)_2CH.CO.CH_2$.

Bildung. Beim Zerle von Diallylacessigäther mit concentrirter wässriger Kalilauge neben Diallylen u. a. K. (WOLFF, A. 201, 48). — Siedep.: 174–175°. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

XIII. Keton $C_nH_{2n-2}O$ (?)

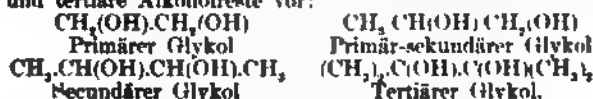
äthyltriäthenyldiäthylpropylketon $C_{15}H_{24}O = (C_2H_5)_2CH.CO.C_2H_5(C_2H_5)_3$ (?).

Bildung. Beim Ueberleiten von CO über ein Gemenge von Natriumäthylat und Triäthylacetat bei 205° (GEUTHER, FRÖHLICH, A. 203, 312). — Flüssig. Siedep.: 290–300°.

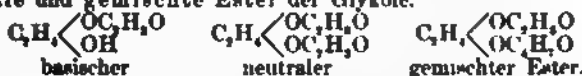
C. Mehratomige Verbindungen.

I. Zweisäurige Alkohole (Glykole) $C_nH_{2n+2}O_2 = C_nH_{2n}(OH)_2$.

Der Austausch zweier Wasserstoffatome in Carbiiren gegen zwei HO-Gruppen führt zu Glykolen. Um diese Körper zu erhalten, behandelt man gewöhnlich die Bromide R_2Br mit Silberacetat (WERTZ) oder mit Kaliumacetat und Alkohol (ATKINSON) und zerlegt den gebildeten Essigester mit Kali oder Baryt. Auch durch bloßes Erhitzen der Bromide mit viel Wasser (und Bleioxyd im Rohr) werden Glykole gebildet. Dieselben zerfallen aber infolge der hohen Temperatur meist gleich eine weitere Zersetzung, und zerfallen in Wasser und Ketone oder Aldehyde (S. 306). In den Glykolen kommen primäre, secundäre und tertiäre Alkoholreste vor:

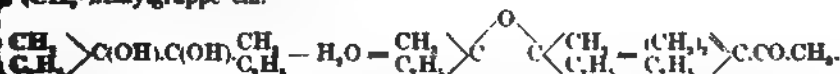


Glykole vermögen, nach Analogie mit den zweisäurigen Mineralbasen wie $Ba(OH)_2$, u. a., mit 1 oder 2 Mol. einer einbasischen Säure zu verbinden. Es resultiren dann basische, neutrale und gemischte Ester der Glykole.



Glykole, welche die Gruppe CH_2OH enthalten, unterliegen einer normalen Oxydation, d. h. sie tauschen 2 Atome H gegen 1 Atom Sauerstoff aus. $C_nH_{2n+2}O_2 + C_2H_4O_2 = C_nH_{2n+2}O_4 + H_2O$.

Glykole, welche zweimal die tertiäre Gruppe $R_3C(OH)$ enthalten, heißen Pinakone. Sie entstehen durch Reduktion der Ketone $C_nH_{2n}O$. $2C_nH_{2n}O + H_2 = C_nH_{2n+2}O_2$. Beim Erhitzen mit verdünnten Mineralsäuren zerfallen sie in Wasser und Pinakoline $C_nH_{2n}O$. Ketone mit einem tertiären Alkoholradikal. Es tritt hierbei eine Wanderung der (CH_3) -Alkylgruppe ein.



Die Aetherifikation der Glykole, d. h. ihre direkte Verbindbarkeit mit (organischen) Säuren unterliegt genau denselben Gesetzen, wie jene der einatomigen Alkohole (MEXNER, B. 13, 1812). — Die Aetherifikation der primären Glykole erfolgt rascher und in höheren Grenzen, als jene der secundären Glykole und bei diesen rascher und weiter als bei tertiären Glykolen.

| | Anfangsgeschwindigkeit | Grenzwert |
|---|------------------------|-----------|
| $CH_2(OH).CH_2(OH)$ | 42,93 | 53,86 |
| $CH_3CH(OH).CH_2(OH)$ | 40,29 | 60,07 |
| $CH_3CH(OH).CH(OH).CH_3$ | 36,43 | 50,83 |
| $CH_3CH(OH).C(OH)(CH_3)_2$ | 17,79 | 32,79 |
| $(CH_3)_3C(OH).C(OH)(CH_3)_2$ | 2,58 | 5,85 |
| Resorcin $C_6H_4(OH)_2$ | 0 | 7,08 |

Ein Methylenglykol $\text{CH}_2(\text{OH})_2$ ist nicht existenzfähig. Es giebt zwar Alkylsäurederivate $\text{CH}_2(\text{OR})(\text{OR}_1)$ dieses Körpers, dieselben sind aber als Derivate des Ameisensäurealdehyds bei Letzterem beschrieben, da bei den Spaltungen dieser Derivate nur Ameisensäurealdehyd, oder dessen nächste Umwandlungsprodukte, auftreten.

1. Aethylenglykol $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2 = \text{CH}_2(\text{OH})\cdot\text{CH}_2(\text{OH})$ (WÜRTZ, *A. ch.* [3] 55, 400).

Bildung. Aus Aethylenchlorojodid $\text{C}_2\text{H}_4\text{ClJ}$ und feuchtem Silberoxyd bei 160° (SIMPSON, *A. Spl.* 6, 253). Eine concentrirte wässrige Lösung des Neurins zerfällt beim Kochen in Trimethylamin und Glykol (WÜRTZ, *A. Spl.* 6, 200). Beim Erhitzen Aethylenchlorid oder Aethylenbromid mit PbO und dem 15—20fachen Volumen H_2O auf 140—170° (ELTEKOW, *B.* 6, 558); auch aus Aethylenbromid und Wasser bei 140° (NIEDERIST, *A.* 186, 393). — *Darstellung.* Man kocht ein Gemenge von 188 g $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$, 138 g K_2CO_3 und 1 Liter H_2O (oder 32 Thle. $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$, 25 Thle. K_2CO_3 , 350 Thle. H_2O) 10 Stunden lang am Rückflusskühler (bis alles $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$ verdunstet), verdampft die Flüssigkeit im Wasserbade bis zur Krystallisation des KBr , filtrirt, wäscht das KCl mit absolutem Alkohol. Die alkoholische Lösung wird zunächst im Wasserbade und dann über freiem Feuer destillirt (ZELLER, HÜFNER, *J. pr.* [2] 11, 229). Daneben entsteht Bromäthylen $\text{C}_2\text{H}_3\text{Br}$. Statt Potasche kann, aber weniger vortheilhaft, Soda angewendet werden. Baryumcarbonat ist ohne Wirkung (STEMPNEWSKY, *A.* 192, 241). ERLÉNMEYER (*A.* 255) rath, den gebildeten Glykol statt mit Alkohol allein, mit Alkohol unter Zusatz des gleichen Gewichtes Aether auszuziehen und den Auszug mit CO_2 zu sättigen, um das gebildete Kaliumglykolat $\text{C}_2\text{H}_5\text{KO}$ zu zerstören. — Bei 130stündigem Erhitzen von Aethylenbromid mit 26 Theilen Wasser, in geschlossenen Gefäßen auf 100°, erhält man über 60% der theoretischen Ausbeute an Glykol (NIEDERIST, *A.* 196, 354).

Süßschmeckende Flüssigkeit; Siedep.: 197—197,5° (i. D.) bei 764,5 mm; spec. Gew. = 1,125 bei 0°. Erstarrt nicht im Kältegemisch. Mischt sich in jedem Verhältniß mit Wasser und Alkohol, aber nicht mit Aether. Eine wässrige Glykollösung wird mit Platinschwarz zu Glykolsäure oxydirt. Mit Salpetersäure entstehen Glykolsäure, Glyoxylsäure und Glyoxylsäure $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_3$ (DEBUS, *A.* 110, 316). Glykol mit festem Kali auf 200° erhitzt, zerfällt fast vollständig in Oxalsäure und viel Wasserstoff (charakteristisch). $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2 + 2\text{KHO} = \text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2$. — Bei der Einwirkung von Chlor auf Glykol entstehen chlorhaltige und chlorfreie Verbindungen. Von Letzteren ist die eine krystallisirbar, brennbar, schmelzbar und siedet gegen 200°; die andere Verbindung $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_4$ ist ölarartig und siedet bei 240° (A. MITSCHERLICH, *J.* 1863, 485). — Bei der Elektrolyse von verdünntem Glykol entstehen Ameisensäure, Glykolsäure, einfaches und polymeres Trimethyläther $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ (RENARD, *A. ch.* [5] 17, 313). Durch Chlorzink wird Glykol bei 210° in Wasser, Aldehyd und Crotonaldehyd gespalten. Glykol mit viel Wasser auf 210° erhitzt, giebt ebenfalls Aldehyd (NEVOLE, *Bl.* 25, 289). PCl_5 erzeugt Aethylenchlorid. Mit Natrium entstehen die Verbindungen $\text{C}_2\text{H}_5\text{NaO}$ (krystallinische Masse) und $\text{C}_2\text{H}_4\text{NaO}$ (zähflüssig, löslich in absolutem Alkohol). Glykol löst $\text{Ca}(\text{OH})_2$ und sehr leicht Aceton.

Monäthyläther $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2 = \text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})(\text{OC}_2\text{H}_5)$. *Bildung.* Aus Natriumglykolat $\text{C}_2\text{H}_5\text{NaO}$. — Siedep.: 134° bei 721,5 mm; spec. Gew. = 0,926 bei 13° (DEMOLE, *B.* 9, 556).

Gechlorter Aethylglykoläther $\text{CH}_2(\text{OH})\cdot\text{CHCl}(\text{OC}_2\text{H}_5) = \text{Oxychloräther}$ (DEMOLE, *B.* 9, 556).

Diäthyläther $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_2 = \text{C}_2\text{H}_4(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$. Siedep.: 123,5° bei 758,8 mm; spec. Gew. = 0,7993 bei 0° (WÜRTZ).

Salzsaurer Glykoläther (Glykolchlorhydrin) $\text{C}_2\text{H}_5\text{ClO} = \text{CH}_2(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\text{Cl}$. *Bildung.* Mit Salzsäuregas gesättigter Glykol wird auf 100° erwärmt. Aus Glykol und Cl_2 (CARIUS, *A.* 124, 257). $2\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2 + 4\text{Cl}_2 = 2\text{C}_2\text{H}_5\text{ClO} + 2\text{HCl} + \text{SO}_2 + \text{S}_2$. Aus Aceton und ClOH (CARIUS, *A.* 126, 197; vergl. BUTLEROW, *A.* 144, 40). — *Darstellung.* Glykol versetzt mit einem geringen Ueberschuss an Cl_2 , erhitzt im Wasserbade, bis die Gasentwicklung aufhört, und schüttelt mit Aether aus (CARIUS). — Siedep.: 128° (130—131° H. B. 7, 70); spec. Gew. = 1,24 bei 8°. Mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar. Durch Natriumamalgam und Wasser in Alkohol über (LOURENÇO, *A.* 120, 92). Vom Chromsäuregemisch zu Chloressigsäure oxydirt. $\text{CH}_2\text{Cl}\cdot\text{CH}_2(\text{OH}) + \text{O}_2 = \text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} + \text{H}_2\text{O}$ (KRIWAXIN, *Z.* 1871, 265). Beim Erhitzen mit Kaliumdisulfatlösung auf 180° wird Isäthionsäure gebildet. — Erhitzt man 1 Mol. salzsauren Glykol mit 2 Mol. K_2S 3 Stunden lang auf 130—140°, so entstehen, neben HCl und HBr , $\text{C}_2\text{H}_4\cdot\text{ClBr}$, $\text{C}_2\text{H}_4\cdot\text{Br}_2$, $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})\cdot\text{Br}$, $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}(\text{C}_2\text{H}_4\text{BrO}_2)$, Bromessigsäure und Dibromessigsäure. Aus $\text{C}_2\text{H}_4\text{ClO}$ und HBr entstehen bei 160—170° wesentlich $\text{C}_2\text{H}_4\cdot\text{Cl}_2$ und daneben $\text{C}_2\text{H}_4\cdot\text{ClBr}$, $\text{C}_2\text{H}_4\cdot\text{Br}_2$ und $\text{C}_2\text{H}_5\text{BrO}$ (DEMOLE, *B.* 9, 556).

Der zweifach-salzsaure Glykoläther $\text{C}_2\text{H}_4\cdot\text{Cl}_2$ ist mit Aethylenchlorid identisch.

monowasserstoffsaurer Glykoläther (Bromhydrin) $C_2H_4BrO = CH_2(OH).CH_2Br$. *Bildung.* Aus Glykol und $C_2H_4Br_2$ bei 115–120°, neben Polyäthern (LOUBENÇO, A. ch. 284). Aus Glykol und HBr bei 100° (HENRY, J. 1872, 304). Aus 3 Mol. Glykol Mol. PBr₃ (DEMOLE, B. 9, 48). — Siedep.: 147° (H.), 155° (L.); Spec. Gew. = 1,66 H.).

bromtes Bromhydrin $CHBr_2.CH_2(OH)$. *Bildung.* Aus $C_2H_4Br_2$ und einer centigen Lösung von HBrO, neben $C_2H_4Br.Br_2$ und dem Körper $C_2H_4BrO_2$ (DEMOLE, B. 9, 49). — Flüssig; Siedep.: 179–181°; spec. Gew. = 2,35 bei 0°. In Alkohol löslich, wenig in kaltem Wasser, mehr in heißem. Reducirt die ammoniakalische Lösung. Zerfällt mit alkoholischem Kali in Bromäthylenoxyd $C_2H_4Br.O$ und HBr.

jodwasserstoffsaurer Glykoläther $C_2H_4JO = CH_2(OH).CH_2J$. Glykol verbindet Jodwasserstoffgas direkt zu Aethylenjodür (SIMPSON, A. 113, 121). Man erhält Bromhydrin durch Kochen des Chlorhydrins mit KJ (BUTLEROW, OSKOKIN, A. 144, 257). Nicht unzersetzt flüchtiges Oel. In Wasser ziemlich löslich. Giebt mit Zinkisopropylalkohol und mit $Zn(C_2H_5)_2$ secundären Butylalkohol (B., O., A. 145, 257).

äthyljodhydrin $C_2H_4(OC_2H_5).J$. *Bildung.* Aus Monoäthylglykoläther und PJ_3 (DEMOLE, B. 9, 746). Durch Erhitzen von Aethylenjodür mit Alkohol auf 70–75° (BAUMANN, B. 7, 1172). — Senfölgartig riechende Flüssigkeit; Siedep.: 154–155°.

nitrosopetrigsaurer Glykoläther $= C_2H_4(NO_2)_2$ (?) (S. 315).

einfach-salpetersaurer Glykoläther $C_2H_4(OH)(NO_3)$. *Bildung.* Aus Glykolhydrin und $AgNO_3$ (HENRY, A. ch. [4] 27, 243). — Flüssig; in Wasser löslich; spec. Gew. = 1,31 bei 11°.

dreifach-salpetersaurer Glykoläther $C_2H_4(NO_3)_3$. *Bildung.* Glykol wird bei Salpeterschwefelsäure gelöst (HENRY, B. 3, 530). Man nimmt auf 42 g Glykol 100 g schmelzende Salpetersäure und 200 g H_2SO_4 (66° B.) (CHAMPION, Z. 1871, 469). — Dichtere Flüssigkeit. Detonirt durch den Schlag. Spec. Gew. = 1,4837 bei 8°. In Wasser unlöslich.

nitrosopetrig-salpetersaurer Glykoläther $= C_2H_4.N_2O_5$ (?) (S. 315).

glykolechloronitrat $C_2H_4.Cl(NO_3)$. *Bildung.* Aus Glykolechlorhydrin und Salpetersäure (HENRY). — Flüssig. Siedet unzersetzt bei 149–150°. Spec. Gew. = 1,378 bei 18°.

glykolebromonitrat $C_2H_4.Br(NO_3)$ (HENRY). Siedep.: 164–165°. Spec. Gew. = 1,418 bei 18°.

glykolschwefelsäure $C_2H_4(OH).(SO_3H)$. *Bildung.* Aus Glykol (SIMPSON, A. 112, 257) oder Chlorhydrin (OPPENHEIM, B. 3, 735) und concentrirter Schwefelsäure bei 150°. Baryumsalz $(C_2H_5SO_3)_2Ba$ krystallisirt schwer. Es löst sich leicht in Wasser, nicht in absolutem Alkohol. Zersetzt sich etwas bei 100°.

Calciumsalz der Glykolschwefelsäure $C_2H_4(OH)SO_3.Cl$. *Bildung.* Aus Glykol und $CaCl_2$ (REINHARD, J. pr. [2] 17, 342). — Gelbliche Flüssigkeit, nicht flüchtig, unlöslich in Wasser. Wird von kaltem Wasser sehr langsam zersetzt, zerfällt aber mit heißem Wasser leicht in Salzsäure und Glykolschwefelsäure, resp. Glykol und Schwefelsäure.

glykoldischschwefelsäure $C_2H_4S_2O_6 = \begin{matrix} CH_2.O.SO_2.HO \\ CH_2.OSO_2.HO \end{matrix}$. *Bildung.* Aus Glykol und Schwefelsäure bei 150°.

Säurechlorid $SO_3(OH)Cl$ (Chlorsulfonsäure) bei 0° (CLAESSENS, J. pr. [2] 20, 2). Syrup. Erhitzt sich auf Zusatz von Wasser und zerfällt damit, schon bei geringer Temperatur, unter Abscheidung von Schwefelsäure. Beim Kochen mit Wasser erfolgt Spaltung in Glykol und Schwefelsäure ein. — Die Salze sind in Alkohol unlöslich, krystallisiren meistens nicht oder undeutlich. — $K_2.C_2H_4S_2O_6$. Prismen. $SO_3 + 2H_2O$. Haarfeine Nadeln.

äthylenmonoborat $B(C_2H_4.OH)_2O_2$. *Bildung.* Aus Glykol und BCl_3 (CORNICLER, J. pr. [2] 18, 392). — Mikroskopische Blättchen. Schmelzp.: 161,7°. Fast unlöslich in Wasser, löslich in $CHCl_3$. Wird von Wasser in Glykol und Borsäure gespalten.

Oxalhydrin $C_2H_4(CHO)_2$. *Bildung.* Beim anhaltenden Kochen von Glykol mit höchst concentrirter Ameisensäure (HENNINGER, B. 7, 263). Auch aus Oxalsäure und Glykol (BLANK, B. 22, 104). — Siedep.: 174°. Zerfällt beim Erhitzen im Rohr auf 220–240° in CO , H_2O , C_2H_4 .

Acetat $C_2H_4(OH)(C_2H_3O_2)$. *Bildung.* 1 Thl. $C_2H_4Br_2$, 1 Thl. $K.C_2H_3O_2$ und 10 Thl. Alkohol (85%) werden am Kühler gekocht (ATKINSON, A. 109, 232). Bei 20–25° krystallisirt.

stündigem Kochen von 195 g $C_2H_4Br_2$, 102 g wasserfreiem Kaliumacetat und 200 g Alkohol (spec. Gew. = 0,82) entsteht direkt Glykol, neben Essigäther (DEMOLE, A. 117). — Siedep.: 182°. Mischt sich mit Wasser. Geht beim Kochen mit $C_2H_4Br_2$ in Alkohol (spec. Gew. = 0,82) in Glykol über (DEMOLE, A. 177, 45). Zerfällt beim Erhitzen mit Chloracetyl in Acetochlorhydrin und Diacetat (LOURENÇO, A. 114, 127).

Diacetat $C_2H_4(C_2H_3O_2)_2$. *Bildung.* Aus $C_2H_4Br_2$ oder $C_2H_4J_2$ und $Ag.C_2H_3O_2$ (WÜRTZ); aus $C_2H_4Br_2$ und wasserfreiem $K.C_2H_3O_2$ bei 150—200° (DEMOLE, A. 177). — Siedep.: 186—187°; spec. Gew. = 1,128 bei 0°. Löslich in 7 Thln. Wasser. Zerfällt beim Kochen mit Alkohol (spec. Gew. = 0,82) in Monoacetat, Essigsäure und Essigäther.

Acetochlorhydrin $C_2H_4.Cl(C_2H_3O_2)$. *Bildung.* Man sättigt ein Gemisch aus kleiner Menge Glykol und Essigsäure mit Salzsäuregas und erhitzt auf 100° (SIMPSON, A. 112, 147); Salzsäuregas wird bei 100° in Glykolmonoacetat geleitet (SIMPSON, A. 113). Aus Glykol und Chloracetyl in der Kälte und im offenen Rohr (LOURENÇO, A. 114, 126). Aus Aethylen und essigsaurem Chlor (SCHÜTZENBERGER, MANN, A. 138, 325). Aus Glykolchlorhydrin und Essigsäureanhydrid bei 110° (L. BURG, DEMOLE, B. 6, 1024) oder aus Chlorhydrin und Chloracetyl bei gewöhnlicher Temperatur (HENRY, B. 7, 70). — Siedep.: 145°; spec. Gew. = 1,1783 bei 0°. Unlöslich in Wasser. Giebt mit Kali Aethylenoxyd C_2H_4O .

Acetobromhydrin $C_4H_7BrO_2 = C_2H_4.Br.C_2H_3O_2$. *Bildung.* Aus Monoacetat und HBr bei 100° (DEMOLE, A. 173, 121). — Siedep.: 161—163°. In Wasser wenig löslich. Giebt mit starker Natronlauge Aethylenoxyd.

Bromacetobromhydrin $C_4H_6Br_2O_2 = C_2H_4.Br.(C_2H_2BrO_2)$. *Bildung.* Aus Acetobromhydrin und Brom bei 130°, neben anderen Produkten (DEMOLE, B. 9, 557). — Siedep.: 230—240°.

Gebromtes Acetobromhydrin $C_4H_6Br_2O_2 = CHBr_2.CH_2(C_2H_3O_2)$. *Bildung.* Aus gebromtem Bromhydrin und $C_2H_3O.Cl$. — Siedep.: 193—195°; spec. Gew. = 1,98 (DEMOLE, B. 9, 51).

Acetojodhydrin $C_2H_4.J.C_2H_3O_2$. *Bildung.* Glykolmonoacetat oder ein Gemisch von Glykol und Essigsäure wird in der Kälte mit HJ -Gas gesättigt (SIMPSON, A. 123). — Schweres Öl, krystallisiert in der Kälte in Tafeln. Giebt mit Kali Aethylenoxyd.

Acetonitrat $C_2H_4.(NO_3).C_2H_3O_2$. *Bildung.* Durch Lösen von Monoacetat in peterschwefelsäure (HENRY, A. ch. [4] 27, 259). — Öl, unlöslich in Wasser, sehr löslich in verdünnten Mineralsäuren. Spec. Gew. = 1,29 bei 18°.

Monobutyrat $C_2H_4.(OH).(C_4H_7O_2)$. *Bildung.* Aus Glykol und 1 Mol. Buttersäure bei 200° (LOURENÇO, A. 114, 123). — Siedep.: 215—225°. Unlöslich in Wasser.

Dibutyrat $C_2H_4.(C_4H_7O_2)_2$ (WÜRTZ). — Siedep.: 240°; spec. Gew. = 1,024.

Butyrochlorhydrin $C_2H_4.Cl.C_4H_7O_2$. *Bildung.* Aus Glykol, Buttersäure und HCl -Gas bei 100° (SIMPSON). — Siedep.: 190°; spec. Gew. = 1,0854 bei 0°.

Acetobutyryn $C_2H_4.(C_2H_3O_2).(C_4H_7O_2)$. *Bildung.* Aus Chlorhydrin und essigsaurem Silber (SIMPSON, A. 113, 117); aus Monoacetat und Butyrylchlorid bei 100° (LOURENÇO), neben Acetochlorhydrin. — Siedep.: 212°.

Monoisovalerat $C_5H_9(OH).(C_5H_9O_2)$ (LOURENÇO). Siedep.: 235—245°.

Diisovalerat $C_5H_9(C_5H_9O_2)_2$ (LOURENÇO). Siedep.: 255°.

Acetoisovalerat (LOURENÇO). Siedep.: 230°.

Distearat $C_2H_4.(C_{18}H_{35}O_2)_2$ (WÜRTZ). Blättchen. Schmelzp.: 76°.

Aethylenäthylidenoxyd $C_4H_8O_2 = CH_3.CH \begin{matrix} \diagup O.CH_2 \\ \diagdown O.CH_2 \end{matrix}$. *Bildung.* Aus Aethylenoxyd und überschüssigem Glykol bei 100° (WÜRTZ, A. 120, 328). — Flüssig; Siedep.: bei 765,8 mm; spec. Gew. = 1,0002 bei 0°. Löslich in $1\frac{1}{2}$ Vol. Wasser, daraus $CaCl_2$ abscheidbar. Wird von Kali nicht angegriffen. Giebt mit Essigsäure bei 100° Glykoldiacetat.

Chloralglykolat $C_6H_8Cl_6O_4 = \begin{matrix} < CH_2.O.CH(OH).CCl_3 \\ < CH_2.O.CH(OH).CCl_3 \end{matrix}$. *Bildung.* Aus Aethylenäthylidenoxyd und wasserfreiem Chloral (HENRY, B. 7, 762). — Scheidet mit conc. Schwefelsäure $CH_2.O.CHCl.CCl_3$ ab. Bei der Einwirkung von PCl_5 entsteht $CH_2.O.CHCl.CCl_3$ — eine nicht flüchtige Flüssigkeit; spec. Gew. = 1,73 bei 17°.

loralglykolchlorhydrin $C_4H_5Cl_3O_2 = CH_2Cl.CH_2O.CH(OH).CCl_3$. *Bildung.* aus freiem Chloral und Glykolchlorhydrin (HENRY). — Giebt mit PCl_5 Pentaether $C_4H_5Cl_5O$.

äthylenglykole $(C_2H_4O)_x.H_2O$.

äthylenoxyd C_2H_4O verbindet sich direkt mit Wasser zu Glykol. Ist das Äthylenoxyd im Ueberschuss, so entstehen Polyäthylenglykole (WÜRTZ, *A. ch.* [3], 69, 330). Die Polyglykole erhält man durch Erhitzen von überschüssigem Glykol mit Äthylenoxyd auf $115-120^\circ$. Steigt hierbei die Temperatur über 130° , so resultiren die kohlensauren Aether der Polyglykole. Die entsprechenden HCl-Aether der Polyglykole erhält man aus Glykolchlorhydrin und Glykol bei 160° (LOURENÇO, *A. ch.* [3]).
 $C_2H_4(OH)_2 + C_2H_4Br_2 = 2C_2H_4Br(OH)$ und $C_2H_4Br(OH) + C_2H_4(OH)_2 = C_4H_{10}O_3 + HBr = C_4H_9O_2Br + H_2O$. Ebenso $C_2H_4Br(OH) + 2C_2H_4(OH)_2 = C_6H_{14}O_5 + H_2O$ u. s. w.

äthylenglykol $C_4H_{10}O_3 = CH_2(OH).CH_2O.CH_2.OH$. *Bildung.* Aus Glykol und PCl_5 oder Bromhydrin bei $115-120^\circ$ (LOURENÇO); aus Äthylenoxyd und Wasser oder Äthylenoxyd und Glykol bei 100° (WÜRTZ). Aus Glykolmonoacetat und Äthylenoxyd bei $130-140^\circ$ (MOHS, *Z.* 1866, 495). $C_2H_4(OH).(C_2H_5O_2) + C_2H_4(OH)ONa + Na.C_2H_5O_2 = C_4H_{10}O_3 + NaCl$. — Siedep.: 250° ; spec. Gew. = 1,132 bei 0° . Löslich in Alkohol und Äther. Giebt mit conc. HJ bei 100° Äthylenjodür. Wird von Salpetersäure (spec. Gew. = 1,42) zu Glykolsäure, Oxalsäure und Diglykolsäure $C_4H_8O_6$ oxydirt.

chlorhydrin $C_4H_9O_2.Cl$. *Bildung.* Durch Sättigen von Äthylenoxyd mit HCl oder Äthylenoxyd und Glykolchlorhydrin bei 140° (WÜRTZ). 1 Mol. Chlorhydrin und 1 Mol. Glykole werden auf 140° erhitzt, dann mit HCl-gas gesättigt und wieder auf 100° abgekühlt (LOURENÇO, *A. ch.* [3] 67, 290). — Siedep.: $180-185^\circ$ (L.); 200° (W.). Löst sich in Wasser.

bromhydrin $C_4H_9O_2.Br$. *Bildung.* Aus Glykol und $C_2H_4Br_2$ bei 100° (LOURENÇO). Siedep.: 205° .

acetat $C_4H_9O_2(C_2H_5O_2)_2$. *Bildung.* Aus Äthylenoxyd und Eisessig oder Essigäther bei 100° ; auch aus Äthylenoxyd und Glykoldiacetat (WÜRTZ). Siedep.: 190° .

diäthylenglykol $C_6H_{14}O_4 = CH_2(OH).CH_2O.CH_2.OH$. *Bildung.* Aus Äthylenoxyd und Glykol bei 100° (LOURENÇO). — Siedep.: 290° ; spec. Gew. = 1,138. Mit Alkohol mischbar, löslich in viel Äther. Wird von Salpetersäure zu Diglykolsäure $C_6H_{10}O_6$ oxydirt.

chlorhydrin $C_6H_{13}O_4.Cl$. *Bildung.* Wie Diäthylenglykolchlorhydrin (LOURENÇO). Siedep.: $222-232^\circ$. Löslich in Wasser.

bromhydrin $C_6H_{13}O_4.Br$. Siedet nicht unzersetzt bei 250° .

acetat $C_6H_{13}O_4(C_2H_5O_2)_2$. Siedep.: 300° . Mit Wasser, Alkohol und Äther mischbar.

triäthylenglykol $C_8H_{18}O_5$. *Bildung.* Wie Diäthylenglykol, aus Glykol und Äthylenoxyd (LOURENÇO). — Siedep.: 230° bei 25 mm.

chlorhydrin $C_8H_{17}O_5.Cl$. Siedep.: $262-272^\circ$. Löslich in Wasser.

acetat $C_8H_{17}O_5(C_2H_5O_2)_2$. Siedep.: über 320° .

tetraäthylenglykol $C_{10}H_{22}O_6$. *Bildung.* Aus Glykol und $C_2H_4Br_2$ bei 120° (LOURENÇO). — Zähflüssigkeit. Siedep.: 281° bei 25 mm. Löslich in Wasser, Alkohol.

pentäthylenglykol $C_{12}H_{26}O_7$. *Bildung.* Wie Diäthylenalkohol (LOURENÇO). Siedep.: 325° bei 25 mm. Sehr zähe Flüssigkeit.

propylenglykole $C_3H_8O_2$.

gewöhnlicher $CH_3.CH(OH).CH_2(OH)$. *Bildung.* Aus Propylenbromid und Wasser (WÜRTZ). Aus Propylenchlorid oder Bromid, 15–20 Vol. H_2O und PbO bei 100° , neben Aceton und Propionaldehyd (ELTEKOW, *Z.* 10, 210). Aus 125 g C_3H_5Br , CaO und 1,5 Liter H_2O entstehen bei 3tägigem Kochen nur 5 g Propylenglykol (KNOX, *J. p.* [2] 16, 383). Bei längerem Kochen von 1 Thl. Propylenbromid mit Wasser werden 43% der theoretischen Menge Propylenglykol erhalten (NIEDERIST, *B.* 59). Propylenglykol entsteht beim Behandeln von Glycerinchlorhydrin C_3H_5ClO mit Natriumamalgam (LOURENÇO, *A.* 120, 91) oder besser aus Glycerinacetobromhydrin

stündigem Kochen von 195 g $C_2H_4Br_2$, 102 g wasserfreiem Kaliumacetat und 200 Alkohol (spec. Gew. = 0,82) entsteht direkt Glykol, neben Essigäther (DEMOLE, A. 117). — Siedep.: 182°. Mischt sich mit Wasser. Geht beim Kochen mit C_2H_5Br Alkohol (spec. Gew. = 0,82) in Glykol über (DEMOLE, A. 177, 45). Zerfällt beim Erhitzen mit Chloracetyl in Acetochlorhydrin und Diacetat (LOURENÇO, A. 114, 127).

Diacetat $C_2H_4(C_2H_3O_2)_2$. *Bildung.* Aus $C_2H_4Br_2$ oder $C_2H_4J_2$ und Ag. (WÜRTZ); aus $C_2H_4Br_2$ und wasserfreiem $K.C_2H_3O_2$ bei 150—200° (DEMOLE, A. 177). — Siedep.: 186—187°; spec. Gew. = 1,128 bei 0°. Löslich in 7 Thln. Wasser. Zerfällt beim Kochen mit Alkohol (spec. Gew. = 0,82) in Monoacetat, Essigsäure und Essigäther.

Acetochlorhydrin $C_2H_4Cl(C_2H_3O_2)$. *Bildung.* Man sättigt ein Gemisch in kleiner Menge Glykol und Essigsäure mit Salzsäuregas und erhitzt auf 100° (SIMPSON, A. 113, 147); Salzsäuregas wird bei 100° in Glykolmonoacetat geleitet (SIMPSON, A. 113). Aus Glykol und Chloracetyl in der Kälte und im offenen Rohr (LOURENÇO, A. 67, 260; A. 114, 126). Aus Aethylen und essigsaurem Chlor (SCHÜTZENBERGER, MANN, A. 138, 325). Aus Glykolchlorhydrin und Essigsäureanhydrid bei 110° (LIEBIG, DEMOLE, B. 6, 1024) oder aus Chlorhydrin und Chloracetyl bei gewöhnlicher Temperatur (HENRY, B. 7, 70). — Siedep.: 145°; spec. Gew. = 1,1783 bei 0°. Unlöslich in Wasser. Giebt mit Kali Aethylenoxyd C_2H_4O .

Acetobromhydrin $C_4H_7BrO_2 = C_2H_4Br.C_2H_3O_2$. *Bildung.* Aus Monoacetat und HBr bei 100° (DEMOLE, A. 173, 121). — Siedep.: 161—163°. In Wasser wenig löslich. Giebt mit starker Natronlauge Aethylenoxyd.

Bromacetobromhydrin $C_4H_6Br_2O_2 = C_2H_4Br.(C_2H_2BrO_2)$. *Bildung.* Aus Acetobromhydrin und Brom bei 130°, neben anderen Produkten (DEMOLE, B. 9, 557). — Zerfällt nicht ohne Zersetzung bei 230—240°.

Gebromtes Acetobromhydrin $C_4H_6Br_2O_2 = CHBr_2.CH_2(C_2H_3O_2)$. *Bildung.* Aus gebromtem Bromhydrin und $C_2H_3O_2Cl$. — Siedep.: 193—195°; spec. Gew. = 1,98 (DEMOLE, B. 9, 51).

Acetojodhydrin $C_2H_4J.C_2H_3O_2$. *Bildung.* Glykolmonoacetat oder ein Gemisch von Glykol und Essigsäure wird in der Kälte mit HJ-Gas gesättigt (SIMPSON, A. 123). — Schweres Öl, krystallisiert in der Kälte in Tafeln. Giebt mit Kali Aethylenoxyd.

Acetonitrat $C_2H_4(NO_3).C_2H_3O_2$. *Bildung.* Durch Lösen von Monoacetat in peterschwefelsäure (HENRY, A. ch. [4] 27, 259). — Öl, unlöslich in Wasser, sehr löslich in verdünnten Mineralsäuren. Spec. Gew. = 1,29 bei 18°.

Monobutyrat $C_2H_4(OH).(C_4H_7O_2)$. *Bildung.* Aus Glykol und 1 Mol. Buttersäure bei 200° (LOURENÇO, A. 114, 123). — Siedep.: 215—225°. Unlöslich in Wasser.

Dibutyrat $C_2H_4(C_4H_7O_2)_2$ (WÜRTZ). — Siedep.: 240°; spec. Gew. = 1,024 bei 18°.

Butyrochlorhydrin $C_2H_4Cl.C_4H_7O_2$. *Bildung.* Aus Glykol, Buttersäure und HCl-Gas bei 100° (SIMPSON). — Siedep.: 190°; spec. Gew. = 1,0854 bei 0°.

Acetobutyryn $C_2H_4(C_2H_3O_2).(C_4H_7O_2)$. *Bildung.* Aus Chlorhydrin und essigsaurem Silber (SIMPSON, A. 113, 117); aus Monoacetat und Butyrylchlorid bei 100° (LOURENÇO), neben Acetochlorhydrin. — Siedep.: 212°.

Monoisovalerat $C_2H_4(OH).(C_5H_9O_2)$ (LOURENÇO). Siedep.: 235—245°.

Diisovalerat $C_2H_4(C_5H_9O_2)_2$ (LOURENÇO). Siedep.: 255°.

Acetoisovalerat (LOURENÇO). Siedep.: 230°.

Distearat $C_2H_4(C_{18}H_{35}O_2)_2$ (WÜRTZ). Blättchen. Schmelzp.: 76°.

Aethylenäthylidenoxyd $C_4H_8O_2 = CH_3.CH \begin{matrix} \diagup O.CH_2 \\ \diagdown O.CH_2 \end{matrix}$. *Bildung.* Aus Aethylenoxyd und überschüssigem Glykol bei 100° (WÜRTZ, A. 120, 328). — Flüssig; Siedep. bei 765,8 mm; spec. Gew. = 1,0002 bei 0°. Löslich in 1 1/2 Vol. Wasser, daraus $CaCl_2$ abscheidbar. Wird von Kali nicht angegriffen. Giebt mit Essigsäure bei 100° Glykoldiacetat.

Chloralglykolat $C_6H_8Cl_6O_4 = \begin{matrix} < CH_2.O.CH(OH).CCl_3 \\ < CH_2.O.CH(OH).CCl_3 \end{matrix}$. *Bildung.* Aus Aethylenäthylidenoxyd und wasserfreiem Chloral (HENRY, B. 7, 762). — Scheidet mit conc. Schwefelsäure ab. Bei der Einwirkung von PCl_5 entsteht $\begin{matrix} CH_2.O.CHCl.CCl_3 \\ CH_2.O.CHCl.CCl_3 \end{matrix}$ — eine nicht flüchtige Flüssigkeit; spec. Gew. = 1,73 bei 17°.

Chloralglykolchlorhydrin $C_4H_5Cl_4O_2 = CH_2Cl.CH_2O.CH(OH).CCl_3$. *Bildung.* Aus freiem Chloral und Glykolchlorhydrin (HENRY). — Giebt mit PCl_5 Pentaäther $C_4H_5Cl_5O$.

Äthylenglykole $(C_2H_4O)_x.H_2O$.

Äthylenoxyd C_2H_4O verbindet sich direkt mit Wasser zu Glykol. Ist das Äthylenoxyd im Ueberschuss, so entstehen Polyäthylenglykole (WÜRTZ, *A. ch.* [3], 69, 330). Die Polyglykole erhält man durch Erhitzen von überschüssigem Glykol mit Äthylenoxyd auf $115-120^\circ$. Steigt hierbei die Temperatur über 130° , so resultieren die ätherstoffsäuren Aether der Polyglykole. Die entsprechenden HCl-Aether der Polyglykole erhält man aus Glykolchlorhydrin und Glykol bei 160° (LOURENÇO, *A. ch.* [3]).
 $C_2H_4(OH)_2 + C_2H_4Br_2 = 2C_2H_4Br(OH)$ und $C_2H_4Br(OH) + C_2H_4(OH)_2 = C_4H_{10}O_3Br + H_2O$. Ebenso $C_2H_4Br(OH) + 2C_2H_4(OH)_2 = C_6H_{14}O_5 + H_2O$ u. s. w.

Äthylenglykol $C_4H_{10}O_3 = CH_2(OH).CH_2O.CH_2CH_2(OH)$. *Bildung.* Aus Glykol und Br_2 oder Bromhydrin bei $115-120^\circ$ (LOURENÇO); aus Äthylenoxyd und Wasser oder Äthylenoxyd und Glykol bei 100° (WÜRTZ). Aus Glykolmonoacetat und Glykol bei $130-140^\circ$ (MOHS, *Z.* 1866, 495). $C_2H_4(OH).(C_2H_5O_2) + C_2H_4(OH)ONaO_2 + Na.C_2H_5O_2$. — Siedep.: 250° ; spec. Gew. = 1,132 bei 0° . Löslich in Alkohol und Äther. Giebt mit conc. HJ bei 100° Äthylenjodür. Wird von Salpetersäure (spec. Gew. = 1,42) zu Glykolsäure, Oxalsäure und Diglykolsäure $C_4H_8O_6$ oxydirt.

Chlorhydrin $C_4H_9O_2.Cl$. *Bildung.* Durch Sättigen von Äthylenoxyd mit HCl. Äthylenoxyd und Glykolchlorhydrin bei 140° (WÜRTZ). 1 Mol. Chlorhydrin und 1 Mol. Glykole werden auf 140° erhitzt, dann mit HCl-gas gesättigt und wieder auf 140° erhitzt (LOURENÇO, *A. ch.* [3] 67, 290). — Siedep.: $180-185^\circ$ (L.); 200° (W.). Löst sich in Wasser.

Bromhydrin $C_4H_9O_2.Br$. *Bildung.* Aus Glykol und $C_2H_4Br_2$ bei 160° (LOURENÇO). Siedep.: 205° .

Acetat $C_4H_9O_2(C_2H_5O_2)_2$. *Bildung.* Aus Äthylenoxyd und Eisessig oder Essigäther bei 100° ; auch aus Äthylenoxyd und Glykoldiacetat (WÜRTZ). Siedep.: 290° .

Triäthylenglykol $C_6H_{14}O_4 = CH_2(OH).CH_2O.CH_2CH_2O.CH_2CH_2(OH)$. *Bildung.* Aus Äthylenglykol und Äthylenoxyd (LOURENÇO). — Siedep.: 290° ; spec. Gew. = 1,138. Mit Alkohol mischbar, löslich in viel Äther. Wird von Salpetersäure zu Diglykolsäure $C_6H_{10}O_6$ oxydirt.

Chlorhydrin $C_6H_{13}O_4.Cl$. *Bildung.* Wie Diäthylenglykolchlorhydrin (LOURENÇO). Siedep.: $222-232^\circ$. Löslich in Wasser.

Bromhydrin $C_6H_{13}O_4.Br$. Siedet nicht unzersetzt bei 250° .

Acetat $C_6H_{13}O_4(C_2H_5O_2)_2$. Siedep.: 300° . Mit Wasser, Alkohol und Äther mischbar.

Tetraäthylenglykol $C_8H_{18}O_5$. *Bildung.* Wie Diäthylenglykol, aus Glykol und Äthylenoxyd (LOURENÇO). — Siedep.: 230° bei 25 mm.

Chlorhydrin $C_8H_{17}O_5.Cl$. Siedep.: $262-272^\circ$. Löslich in Wasser.

Acetat $C_8H_{17}O_5(C_2H_5O_2)_2$. Siedep.: über 320° .

Pentaäthylenglykol $C_{10}H_{22}O_6$. *Bildung.* Aus Glykol und $C_2H_4Br_2$ bei 120° (LOURENÇO). — Zähflüssigkeit. Siedep.: 281° bei 25 mm. Löslich in Wasser, Alkohol.

Hexaäthylenglykol $C_{12}H_{26}O_7$. *Bildung.* Wie Diäthylenalkohol (LOURENÇO). Siedep.: 325° bei 25 mm. Sehr zähe Flüssigkeit.

Propylenglykole $C_3H_8O_2$.

Propylenchlorhydrin $CH_3CH(OH).CH_2(OH)$. *Bildung.* Aus Propylenbromid und Wasser (WÜRTZ). Aus Propylenchlorid oder Bromid, 15–20 Vol. H_2O und PbO bei 100° , neben Aceton und Propionaldehyd (ELTEKOW, *Z.* 10, 210. Aus 125 g C_3H_7Br , CaO und 1,5 Liter H_2O entstehen bei 3tägigem Kochen nur 5 g Propylenglykol (NIEDERIST, *J. p.* [2] 16, 383). Bei längerem Kochen von 1 Thl. Propylenbromid mit Wasser werden 43% der theoretischen Menge Propylenglykol erhalten (NIEDERIST, *ib.*). Propylenglykol entsteht beim Behandeln von Glycerinchlorhydrin $C_3H_7ClO_2$ mit Natriumamalgam (LOURENÇO, *A.* 120, 91) oder besser aus Glycerinacetobromhydrin

(Rohprodukt der Einwirkung von Bromacetyl auf Glycerin) mit Kupfer-Zink und Salzsäure (HANRIOT, *A. ch.* [5] 17, 84); bei der Destillation von Mononatriumglycolat (BELOHOUBEK, *B.* 12, 1873); (Ausbeute: 10% vom Gewicht des Glycerins).

Siedep.: 188—189°. Spec. Gew. = 1,051 bei 0°, = 1,038 bei 23° (WÜRTZ). Schmelzpunkt: 18—19°. Mit Wasser oder Alkohol mischbar. Löslich in 12—13 Vol. Aether. Wird mit Platinchlorid zu Milchsäure oxydirt. Salpetersäure erzeugt Glykolsäure und Oxalsäure. Zerfällt beim Erhitzen mit festem Kali auf 250° in Wasserstoff und Oxalsäure. Chlorzink entsteht Propionaldehyd. Conc. Jodwasserstoffsäure reducirt zu Isopropyljod (WÜRTZ, *A. Spl.* 1, 381). — Chromsäuregemisch oxydirt ausschliesslich zu Essigsäure (FLAWITZKY, *B.* 11, 1256). Beim Erhitzen mit 20 Thln. Wasser und 1—2 Tropfen Salpetersäure auf 215—220° wird Propionaldehyd gebildet (LINNEMANN, *A.* 192, 61). Bei Erhitzen mit Wasser auf 180—190° entstehen Propionaldehyd und Aceton (ELTEKOW). Behandeln mit Chlorzink oder 50procentiger Schwefelsäure entsteht nur Propionaldehyd (FLAWITZKY, *Ж.* 10, 348).

Chlorhydrin $C_3H_7ClO = CH_3.CH(OH).CH_2Cl$. *Bildung.* Aus Propylen und HCl (OSER, *A. Spl.* 1, 254). Allylchlorid mit 3 Thln. conc. H_2SO_4 übergossen 24 Stunden im Wasserbade erwärmt und dann mit der 8—10fachen Menge H_2O versetzt, geht in Chlorhydrin C_3H_7ClO über (OPPENHEIM, *A. Spl.* 6, 367). — Siedep.: 127,7° (cor.). Spec. Gew. = 1,1302 bei 0°. Löslich in Wasser. — Giebt mit P_2O_5 ein Gemisch aus Allylchlorid und Chlorpropylen C_3H_5Cl (HENRY, *Z.* 1871, 600) und mit HNO_3 Chlorsäure (HENRY, *Bl.* 25, 389). — Zerfällt beim Erhitzen mit ZnO oder PbO in Propionaldehyd und Aceton (ELTEKOW, *Ж.* 10, 222).

Nach MARKOWNIKOW (*Z.* 1870, 423; *Ж.* 8, 25) entsteht dasselbe Chlorhydrin aus Propylen und unterchloriger Säure. Siedep.: 127,7° (cor.); es wird vom Chromsäuregemisch zu Chloraceton $CH_2Cl.CO.CH_3$ oxydirt. — Nach HENRY (*B.* 7, 1649, 1790) wird bei dieser Reaktion β -Chlorhydrin $CH_3.CHCl.CH_2.OH$ erhalten, welches von Salpetersäure zu α -Chlorpropionsäure oxydirt wird.

Chloräthylin $C_6H_{11}ClO = CH_3.CH(OC_2H_5).CH_2Cl$. *Bildung.* Aus Dichloräthyl und Zinkmethyl (S. 138).

Bromhydrin $C_3H_7BrO = CH_3.CH(OH).CH_2Br$ (?). *Bildung.* Aus Propylen und HBr (MARKOWNIKOW, *Z.* 1870, 423). — Siedep.: 145—148°. In H_2O wenig löslich als das Chlorhydrin.

Jodhydrin C_3H_7JO . *Bildung.* Aus Propylenoxyd und HJ (MARKOWNIKOW, *Z.* 1870, 423). Siedep.: 105° bei 60 mm.

Dinitrat $C_3H_6(NO_3)_2$. *Bildung.* Man gießt tropfenweise Propylenoxyd in gekühlte, rauchende Salpetersäure und fällt mit conc. H_2SO_4 (HENRY, *A. ch.* [4] 27). — Bleibt bei —18° flüssig. Spec. Gew. = 1,335 bei 5°. Unlöslich in Wasser.

Chloronitrat $C_3H_6Cl(NO_3)$. *Bildung.* Aus Chlorhydrin und Salpetersäure (HENRY). — Siedet unter geringer Zersetzung bei 157—158°. Spec. Gew. = 1,28 bei 17°.

Diacetat $C_3H_6.(C_2H_3O_2)_2$ (WÜRTZ). Siedep.: 186°; spec. Gew. = 1,109 bei 0°. Löslich in 10 Vol. Wasser.

2. Normaler Propylenglykol (Trimethylenglykol) $CH_2(OH).CH_2.CH_2(OH)$. *Bildung.* Das Diacetat des normalen Propylenglykol entsteht beim Kochen von 1 Thln. Propylenbromid mit Natriumacetat. Es wird mit Barythydrat verseift (REBOUL, *A.* [5] 14, 491). — Sehr dicke, süß schmeckende Flüssigkeit. Siedep.: 216° (cor.); spec. Gew. = 1,053 bei 19°. Mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar.

Chlorhydrin C_3H_7ClO . *Bildung.* Aus dem Glykol und Salzsäure bei 100°, normalem $C_3H_6.Cl_2$. — Siedep.: 160—162° (cor.); spec. Gew. = 1,132 bei 17°. Löslich in 2 Thln. Wasser (R.).

Diacetat $C_3H_6.(C_2H_3O_2)_2$. Siedep.: 209—210° (cor.); spec. Gew. = 1,070 bei 17°. Löslich in 8—10 Vol. Wasser (R.).

Diisovalerat $C_3H_6.(C_3H_7O_2)_2$. Siedep.: 269—270° (cor.); spec. Gew. = 0,980 bei 17°.

3. Butylenglykole $C_4H_{10}O_2$.

1. Aus normalem Butylenbromid. $CH_3.CH_2.CH(OH).CH_2.OH$ (SAYTZEW, GRABOWSKI, *Ж.* 7, 323; *A.* 179, 332). — Siedep.: 191—192° bei 747,1 mm. Spec. Gew. = 1,010 bei 0°, = 1,0059 bei 17,5° (gegen H_2O von 0°). Leicht löslich in Wasser. Wird von Salpetersäure zu Glykolsäure und Oxalsäure oxydirt.

Chloräthylin (= Aethylchloräther S. 138) $C_6H_{13}ClO = CH_3.CH_2.CH(OC_2H_5).CH_2Cl$. *Bildung.* Aus Dichloräther und Zinkäthyl. Giebt mit Natriumalkoholat

Diläthylin $C_8H_{18}O_2 = CH_3.CH_2.CH(OC_2H_5).CH_2(OC_2H_5)$ (S. 138.).

2. Aus **Aldehyd** $CH_3.CH(OH).CH_2.CH_2(OH)$. *Bildung.* Entsteht in sehr kleiner Menge bei der Reduktion einer verdünnten wässrigen Lösung von Aldehyd mit Natriumamalgam, unter stetem Zusatz von verdünnter Salzsäure (KEKULÉ, A. 162, 310). $2C_2H_4O + H_2 = C_4H_{10}O_2$. Aus β -Oxybuttersäure-Aldehyd und Natriumamalgam (WÜRTZ, J. 1873, 64). — Siedep.: 203,5—204°. In Wasser sehr leicht löslich, nicht in Aether. Bei der Oxydation entstehen Oxalsäure, Essigsäure und Crotonaldehyd.

3. Aus **Isobutylenbromid** $(CH_3)_2C(OH).CH_2(OH)$. *Bildung.* Isobutylenbromid wird mit K_2CO_3 und H_2O gekocht (NEVOLE, B. 27, 63). — Siedep.: 176—178°; spec. Gew. = 1,0129 bei 0°; = 1,003 bei 20°. Beim Erhitzen mit Wasser auf 180—200° wird β -Oxybuttersäurealdehyd gebildet (NEVOLE, B. 9, 448).

β -Chlorhydrin $(CH_3)_2CCl.CH_2(OH)$. *Bildung.* Aus Isobutylen und $HClO$ (BUTENOW, A. 144, 25). — Siedep.: 137°. In viel Wasser löslich. Wird von Natriumamalgam zu Isobutylalkohol reducirt. Salpetersäure oxydirt zu Chlorisobuttersäure (HENRY, 9, 1034).

Aus rohem Butylenbromid (das Butylen aus Fuselöldampf erhalten) stellte WÜRTZ ein Butylenglykol dar, der bei 183—184° siedete. Spec. Gew. = 1,048 bei 0°. In den Verhältnissen mit Wasser und Aether mischbar. Mit Salpetersäure lieferte er eine β -Oxybuttersäure $C_4H_8O_3$ (?). — Das **Diacetat** $C_4H_8(O_2C_2H_5)_2$ siedete bei 200°.

Amylenglykole $C_5H_{12}O_2$.

1. Aus symmetrischen **Methyläthyläthylenbromid**. $CH_3.CH_2.CH(OH).CH(OH).CH_3$ (LAGNER, SAYTZEW, A. 179, 308; Z. 7, 298). — Siedep.: 187,5°. Spec. Gew. = 0,9945 bei 0°; = 0,9800 bei 19° (gegen Wasser von 0°). Verdünnte Salpetersäure oxydirt zu Oxybuttersäure, Ameisensäure, Essigsäure und Glykolsäure.

Derselbe (?) Glykol wurde aus dem Bromid des käuflichen Amylens, neben dem Amylenglykol Nr. 3 erhalten (FLAWITZKY, B. 9, 1600). — Siedep.: 185—190°. Wird mit Chromsäuregemisch zu Essigsäure und Propionsäure oxydirt (FLAWITZKY, B. 9, 679).

2. Aus **Isopropyläthylenbromid**. $(CH_3)_2CH.CH(OH).CH_2(OH)$ (FLAWITZKY, A. 179, 1). Siedep.: 206°; spec. Gew. = 0,9987 bei 0°; = 0,9843 bei 21,5. Verdünnte Salpetersäure oxydirt zu Oxyvaleriansäure $C_5H_{10}O_3$; mit Chromsäuregemisch erhält man Isobuttersäure (B. 10, 230). — P_2O_5 oder $ZnCl_2$ erzeugen Valeraldehyd und Methylisopropylketon (FLAWITZKY, B. 10, 2240).

3. Aus gewöhnlichem (Fuselöl-) **Amylenbromid**. $(CH_3)_2C(OH).CH(OH).CH_2$ (WÜRTZ). Siedep.: 177°; spec. Gew. = 0,987 bei 0°. In allen Verhältnissen mit Wasser, Alkohol und Aether mischbar. Salpetersäure oxydirt zu Oxyisobuttersäure. Zerfällt bei anhaltendem Erhitzen auf 220° in H_2O und Methylisopropylketon (ELTEKOW, Z. 10, 217). — O_2 erzeugt Methylisopropylketon; Chromsäuregemisch oxydirt zu Aceton und Essigsäure (FLAWITZKY, B. 10, 2240).

Chlorhydrin $C_5H_{11}ClO$. *Bildung.* Aus (rohem) Amylen und $HClO$ (CARUS, A. 5, 190). Amylenglykol wird von conc. HCl bei 100° völlig zersetzt (BAUER, A. 115, 1). — Siedep.: 155°. In Wasser leicht löslich. Zerfällt mit wässrigem Kali in HCl und Amylenoxyd.

Jodhydrin $C_5H_{11}JO$. *Bildung.* Aus Amylen, Jod, Quecksilberoxyd und Wasser (PFMANN, A. Spl. 5, 124). — Nicht flüchtig. Bei der Einwirkung von Jod, HgO und wässrem Alkohol auf Amylen entstehen Aethyljodhydrine (?).

Diacetat $C_5H_{10}(C_2H_3O_2)_2$. Siedep.: 205—210°.

Diamylenglykol $(C_5H_{10})_2O.(HO)_2$. *Bildung.* Aus Amylenoxyd und Amylenglykol 100—150°, neben Triamylenglykol $C_{15}H_{32}O_4$ (?) (BAUER, J. 1861, 661). Dicke, mit Wasser nicht mischbare Flüssigkeit. Siedep.: über 200°.

Bromamylenglykol $C_5H_9Br(OH)_2$. Gebromtes Amylenbromid $C_5H_9Br.Br$ giebt Silberacetat $C_5H_9Br(C_2H_3O_2)_2$ und dieses mit festem Kali gebromten Amylenglykol (BAUER, J. 1861, 664).

1. **Valerylendihydrat**. *Bildung.* Valerylendihydrobromid $C_5H_9.2HBr$ (S. 328) giebt Silberacetat Valerylenacetat und Valerylendiacetat $C_5H_9(C_2H_3O_2)_2$. Letzteres kocht bei 235° und wird von Kali verseift (REBOUL, Z. 1867, 174).

6. Hexylenglykole $C_6H_{14}O_2$.

1. Aus **Normal-Hexylenbromid**. $CH_3.CH(OH).CH(OH).CH_2.CH_2.CH_3$ (?) (W. A. ch. [4] 3, 180). — *Darstellung*. Man kocht am Rückflusskühler ein Gemenge von 20 $C_6H_{12}.Br_2$ (aus Mannit), 11,5 Thln. K_2CO_3 und 140 Thln. H_2O , unter Zusatz einiger Cubikmeter verdünnter Kalilösung. Man sättigt mit CO_2 , fügt genügend K_2CO_3 hinzu und schüttelt mit Aether aus (HECHT, MUNIER, B. 11, 1154). — Siedep.: 207° ; spec. Gew. = 0,9660 0° . Mit Wasser mischbar. Giebt mit HJ secundäres Hexyljodid. — Wird vom Chromsäuregemisch zu Essigsäure, CO_2 und Buttersäure oxydirt (HECHT, MUNIER).

Diacetat $C_6H_{12}(C_2H_3O_2)_2$. Siedep.: $215-220^\circ$; spec. Gew. = 1,014 bei 0° .

2. **Diallyldihydrat** $(C_3H_5)_2.(H_2O)_2 = CH_3.CH(OH).CH_2.CH_2.CH(OH).CH_3$. *Bildung*. Diallyldihydrojodid $(C_3H_5)_2.(HJ)_2$ (S. 331) reagirt auf Silberacetat unter Bildung von freiem Diallyl, Diallylacetat und Diallyldiacetat. Letzteres wird mit der theoretischen Menge festen Kalis verseift (WÜRTZ, A. ch. [4] 3, 162). — Siedep.: $212-215^\circ$; spec. Gew. = 0 bei 0° (W.). SOROKIN beobachtete (Z. 10, 399) den Siedepunkt $219-220^\circ$ (i. D. 745,2 mm; spec. Gew. = 0,9759 bei 0° ; = 0,9605 bei 24° (gegen Wasser von 0°)). Leicht löslich in Wasser. Verbindet sich mit conc. HCl oder HJ zu $(C_3H_5)_2.(HCl)_2$ oder $(C_3H_5)_2.(HJ)_2$. Bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch treten CO_2 und Essigsäure auf (SOROKIN).

Monoacetat $(C_3H_5)_2.(H_2O).(C_2H_3O_2)$. *Bildung*. Entsteht, neben dem Diacetat $(C_3H_5)_2.(HJ)_2$ und $AgC_2H_3O_2$ (WÜRTZ). — Siedep.: 210° .

Diacetat $C_6H_{12}(C_2H_3O_2)_2$. Siedep.: $225-230^\circ$; spec. Gew. = 1,009 bei 0° .

3. **Pinakon** $(CH_3)_2.C(OH).C(OH).(CH_3)_2$. *Bildung*. Bei der Einwirkung von Na auf Aceton (Fittig, A. 110, 25; 114, 54; STÄDELER, A. 111, 277) oder von Natriumcyanid auf wässriges Aceton (FRIEDEL, A. 124, 329). Aus Tetramethyläthylenbromid Silberacetat und Zerlegen des gebildeten Pinakonacetates mit Baryt (PAWLOW, Z. 1890 = A. 196, 126). — *Darstellung*. Eine wässrige Lösung von K_2CO_3 , von solcher Concentration, dass sie Aceton nicht merklich löst, aber von Natrium noch leicht zersetzt wird, wird mit bis 700 Thln.) Aceton übergossen und Natrium (200—250 Thle.) in erbsengroßen Stücken getragen. Man fraktionirt die obere Schicht und erhält Isopropylalkohol und (60—75 Thle.) Pinakon (FRIEDEL, SILVA, J. 1873, 340). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: $35-38^\circ$; Siedep.: $171-172^\circ$ bei 739 mm. Leicht löslich in kaltem Alkohol, wenig in kaltem CS_2 (L. MANN, A. Spl. 3, 374). Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem; beim Erhitzen scheidet sich das Hydrat ab. Zerfällt beim Kochen mit verd. H_2SO_4 in Pinakonol $C_6H_{12}O$ und Wasser. Ebenso bei der Einwirkung von Chlor. — Wird vom Chromsäuregemisch zu Aceton oxydirt. — Jodwasserstoffgas über Pinakon geleitet, erzeugt Isopropyljodid und wenig Hexan C_6H_{14} (LINNEMANN, J. 1871, 422). Beim Erhitzen von Pinakon mit concentrirter Jodwasserstoffsäure auf 160° entstehen Pinakolin und ein Jodür $C_6H_{12}J_2$. Steigert man die Temperatur auf 270° , so wird Hexan gebildet (BOUCHARDAT, Z. 1869). — $POCl_3$ liefert das krystallisirte Chlorid $C_6H_{12}Cl_2$ (Schmelzp.: 160°), während PCl_5 die Chloride $C_6H_{11}Cl$ und $C_6H_{10}Cl_2$ erzeugt (FRIEDEL, SILVA, B. 6, 35). — Pinakon durch ein schwach glühendes Rohr geleitet, zerfällt in Aceton und Isopropylalkohol $C_6H_{14}O_2 = C_3H_8O + C_3H_8O$ (THÖRNER, ZINCKE, B. 13, 645). — Es gelingt nicht, die zusammengesetzte Aether des Pinakons darzustellen. Chloracetyl erzeugt einen chlorhaltigen Körper. Mit Essigsäureanhydrid scheinen bei 200° Kohlenwasserstoffe zu entstehen (TH., Z.).

Pinakonhydrat $C_6H_{14}O_2.6H_2O$. Pinakon vereinigt sich leicht mit Wasser. — Schmelzp.: $46,5^\circ$ (LINNEMANN). Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol. Sublimirt schon bei gewöhnlicher Temperatur. Verflüchtigt sich unzerlegt mit Wasserdämpfen. Zerfällt bei der Destillation in Wasser und Pinakon. Verliert das Krystallwasser über Schwefelsäure.

7. Heptylenglykol $C_7H_{16}O_2$.

Ein **Chlorhydrin** $C_7H_{15}ClO$ entsteht aus Octylen und einer 2—3procentigen Lösung von unterchloriger Säure (CLERMONT, Z. 1870, 411). — Siedep.: $206-208^\circ$; spec. Gew. = 1,014 bei 0° ; = 1,001 bei 14° .

8. Octylenglykole $C_8H_{18}O_2$.

1. Aus **Octylenbromid** (mit Octylen aus Fuselöl) (WÜRTZ, A. 128, 231). — Das Diacetat $C_8H_{16}(C_2H_3O_2)_2$ siedet bei $240-245^\circ$.

2. Aus **Octylenbromid** (mit Octylen aus Methylhexylcarbinol?) (CLERMONT, Z. 1870, 254). — Siedep.: $235-240^\circ$; spec. Gew. = 0,932 bei 0° ; = 0,920 bei 29° .

Orthhydrin $C_8H_{17}ClO$. *Bildung.* Aus C_8H_{18} und $HClO$ in 3,4procentiger, wässriger Lösung. (CLERMONT, Z. 1870, 411). — Nicht unzersetzt flüchtige Flüssigkeit. Spec. 1,003 bei 0°; = 0,987 bei 31°.

Octat $C_8H_{16}(C_2H_5O)_2$. Siedep.: 245—250° (CLERMONT).

Octochlorhydrin $C_8H_{16}Cl(C_2H_5O)_2$. *Bildung.* Aus Octylen und essigsäurem Octylchlorhydrin. (CLERMONT, A. 152, 322). — Siedep.: 225°; spec. Gew. = 1,026 bei 0°; = 1,011 bei 31°. Giebt beim Erhitzen mit Kali auf 180° Octylenoxyd $C_8H_{16}O$.

Methyläthylpinakon $\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ C_2H_5 \end{matrix} > C(OH).C(OH) < \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ C_2H_5 \end{matrix}$. *Bildung.* Aus Methyläthyl- und Natriumamalgam, neben Methyläthylcarbinol (LAWRINOWITSCH, A. 185, 124; 8). — Krystallinische Masse. Schmelzp.: gegen 28°; Siedep.: 200—205°. In Wasser unlöslich. Zerfällt beim Kochen mit wässriger Schwefelsäure in H_2O und das Pinakon $C_6H_{12}O$.

Decole $C_{10}H_{22}O_2$.

Decylenglykol. *Bildung.* Das Diacetat entsteht aus Diamylenbromid und Natriumacetat. Beim Verseifen mit Kali wird direkt Diamylenoxyd $C_{10}H_{20}O$ gebildet (J. 1862, 450).

Methylpropylpinakon $\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ C_2H_5 \end{matrix} > C(OH).C(OH) < \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ C_2H_5 \end{matrix}$. *Bildung.* Aus Methylpropylketon mit Natrium und Wasser (FRIEDEL, J. 1869, 513). — Siedep.: 220°.

Äthyldecole $C_{12}H_{26}O_2$.

Äthylpropylpinakon $\begin{matrix} C_2H_5 \\ | \\ C_2H_5 \end{matrix} > C(OH).C(OH) < \begin{matrix} C_2H_5 \\ | \\ C_2H_5 \end{matrix}$. *Bildung.* Aus Äthylnormalpropylketon, Natrium und Wasser (OECHSNER, Bl. 25, 10). — Flüssig; Siedep.: 254—255°.

Pinakon des Pinakolinalkohols $(CH_3)_3C.C(OH).CH_3$. *Bildung.* Aus Pinakolin, Natrium und Wasser (FRIEDEL, SILVA, J. 1873, 340). — Krystalle; Schmelzp.: 69°.

Butyldecole $C_{14}H_{30}O_2$.

Butyropinakon $(C_2H_5)_2C(OH).C(OH).(C_2H_5)_2$. *Bildung.* Aus Butyron, Na und Natriumacetat (RTZ, A. 161, 215). — Campherähnliche Krystalle. Schmelzp.: 68°; Siedep.: 260°. In Wasser sehr wenig löslich.

Isobutylpinakon $(CH_3)_2CH.CH_2.CH_2.C(OH).CH_3$. *Bildung.* Aus Methylisobutylketon und Natriumamalgam (ROHN, A. 190, 311). — Zähes Oel. Siedep.: 240—260°. In Wasser unlöslich.

Hexadecol $C_{16}H_{34}O_2$.

Hexadecylglykol. Aus Cetenbromid und $AgC_2H_5O_2$ entsteht nicht flüchtiges Diacetat $H_2(O_2)_2$ (CHYDENIUS, A. 143, 270).

Chlorhydrin $C_{16}H_{33}ClO$ erhält man aus Ceten und $HClO$ (CARIUS, A. 126). — Unzersetzt bei 300° siedende Flüssigkeit. Giebt mit Kali Cetenoxyd (?).

II. Alkylenoxyde $C_nH_{2n}O$.

Wie die Aether $(C_nH_{2n+1})_2O$ sich von den Alkoholen $C_nH_{2n+2}O$ um die Elemente eines Wassers unterscheiden, so leiten sich auch die Alkylenoxyde $C_nH_{2n}O$ von den Alkoholen $C_nH_{2n+2}O_2$ durch Elimination von H_2O ab. Eine direkte Wasserentziehung erfolgt aber so wenig, wie im ersten Falle. Aus Glykol $C_2H_6O_2$ und $ZnCl_2$ entsteht Äthyläther, sondern der isomere Aldehyd CH_3CHO . Man erhält die Alkylenoxyde durch Erhitzen der Haloidäther der Glykole mit wässrigen Alkalien. $C_nH_{2n}(OH).Cl + HCl$. Nicht nur die einfach-salzsauren Glykoläther werden in dieser Weise gespalten, sondern auch die gemischten Haloidäther, wie z. B. das Chloracetyläther $H_2(O).Cl$.

Alkylenoxyde verbinden sich direkt mit Wasser zu Glykolen (und Polyglykolen) und Säuren zu zusammengesetzten Aethern der Glykole. Durch Wasser und Natrium gehen sie in Alkohole $C_nH_{2n+2}O$ über.

1. Aethylenoxyd $C_2H_4O = \begin{array}{c} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{array} \text{---} O$.

Bildung. Aus Glykol-Chlorhydrin $C_2H_4(OH).Cl$ und Kalilauge (WÜRTZ, *A.* 110, 11). Beim Destilliren des Chlorhydrins über PbO oder ZnO entsteht nur Aldehyd (KASCHUBA, *B.* 10, 1104). — Ein Gemenge von Aethylenbromid und Dinatriumglykol wirkt nach Gleichung: $2C_2H_4Br_2 + C_2H_4(ONa)_2 = C_2H_4(OH)_2 + 2NaBr + 2C_2H_4Br$ (WÜRTZ). Chlorhydrin und Mononatriumglykol bilden bei 130° Aethylenoxyd, Glykol und wässriges Diäthylenglykol (SCHEITZ, *Z.* 1868, 379). $C_2H_4(OH).Cl + C_2H_4(OH)(ONa) = C_2H_4(OH)_2 + C_2H_4(OH)Cl + NaCl$. — Aus $C_2H_4J_2$ und Silberoxyd bei 150° ; aus $C_2H_4Br_2$ und Silberoxyd bei 250° ; aus $C_2H_4Br_2$ oder C_2H_4ClBr und Na_2O bei 180° (GREENE, *J.* 1877, 52). — **Darstellung.** Rohes Glykolmonoacetat (Siedep.: $170-185^\circ$) wird bei 100° mit HCl gesättigt und das bei $110-150^\circ$ übergegangene Chloracetin mit reinem Kali in einem getheilten Kolben zerlegt (DEMOLE, *A.* 173, 125). — Flüssig; Siedep.: $13,5^\circ$ bei 746,5 mm; spec. Gew. = 0,8966 bei 0° . Mit Wasser in jedem Verhältniss mischbar. Beim Erhitzen mit Wasser im Rohr entstehen Glykol und Polyäthylenglykole. Verbindet sich direkt mit Säuren (Salzsäure, Essigsäure) zu Estern des Glykols; aus Essigsäure und überschüssigem Aethylenoxyd werden daneben die Essigsäureester der Polyäthylenglykole gebildet. Aus einer Lösung von Chlormagnesium fällt Aethylenoxyd Magnesia. $2C_2H_4O + MgCl_2 + 2H_2O = 2C_2H_5ClO + Mg(OH)_2$. Ebenso werden Thonerde, Eisenoxyd und Kupferoxyd aus ihren Lösungen gefällt. — Mit Wasser und Natriumamalgam geht Aethylenoxyd in Weingeist über. Platinmohr oxydirt zu Glykolsäure. — Mit PCl_5 entsteht Aethylenchlorid (WÜRTZ, *A. ch.* [3] 69, 317 und 355). — Mit NH_3 vereinigt sich Aethylenoxyd zu stickstoffhaltigen Basen. — Beim Erwärmen von C_2H_4O mit einer Lösung von Natriumdisulfid auf 100° entsteht isäthionsaures Natrium (ERLENMEYER, *Z.* 1868, 342). — Beim Erhitzen von Aldehyd mit C_2H_4O im Rohr wird der Aldehyd verharzt (WÜRTZ, *A.* 120, 329). Gleiche Moleküle Aethylenoxyd und Brom bei 0° stehen gelassen, bilden Bromhydrat $C_2H_4(OH)Br$, Aethylenbromid u. a. Körper (DEMOLE, *B.* 9, 47). Lässt man aber 1 Mol. C_2H_4O mit 1 Mol. Brom im Kältegemisch stehen, so resultiren große rubinrothe oder kleine orangegelbe Prismen $(C_2H_4O)_2Br_2$, die bei 65° schmelzen und bei 100° nicht ganz unzersetzt sieden. Sie sind unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol. Durch H_2S oder besser beim Stehen mit Quecksilber wird ihnen das Brom entzogen (WÜRTZ, *A. ch.* [3] 69, 317).

Dioxyäthylen $C_4H_8O_2 = \begin{array}{c} CH_2.O.CH_2 \\ | \\ CH_2.O.CH_2 \end{array}$ (isomer mit Aethylenäthylidenoxyd, *S.* 33).

Bildung. Aus dem Bromid des Aethylenoxyds $C_4H_8O_2Br_2$ und Quecksilber bei gewöhnlicher Temperatur. Man destillirt und rektificirt über festem Aetzkali (WÜRTZ, *A. ch.* [3] 69, 323). — Flüssig; erstarrt in der Kälte krystallinisch und schmilzt bei $+9^\circ$. Siedep.: 102° ; spec. Gew. = 1,0482 bei 0° . Dampfdichte = 2,99 (ber. = 3,05). Indifferent. Verbindet sich nicht mit NH_3 . Beim Erhitzen mit Essigsäure auf 120° entstehen Spuren einer essigsäuren Verbindung.

Denselben Körper scheint LOURENÇO (*A. ch.* [3] 67, 288) aus Glykol und Aethylenbromid bei 160° erhalten zu haben, nur giebt er den Siedepunkt 95° an.

Ein polymeres Aethylenoxyd $(C_2H_4O)_x$ entsteht bei mehrmonatlichem Stehen von Aethylenoxyd mit einem sehr kleinen Antheil geschmolzenen Chlorzinks oder auch Alkalien (WÜRTZ, *B.* 10, 90; *Bl.* 29, 530). Dasselbe bildet eine warzige Krystallmasse, die bei 56° schmilzt, sich leicht in Wasser, aber nicht in Aether löst. FEHLING'sche Lösung wird davon nicht reducirt.

Gebromtes Aethylenoxyd C_2H_3BrO . **Bildung.** Aus gebromtem Glykolbromhydrin $CHBr_2.CH_2.OH$ und Aetzkali (in methylalkoholischer Lösung) (DEMOLE, *B.* 9, 5). — Flüssig; Siedep.: $89-92^\circ$. Löst sich in Wasser. Reducirt die FEHLING'sche Lösung. Scheint von Alkalien nicht angegriffen zu werden.

Aus Aethylenoxyd und Brom erhielt WÜRTZ (*A. ch.* [3] 69, 326) ein nicht unzersetztes siedendes gebromtes Aethylenoxyd, das von starker Kalilauge sofort, unter Bildung von Essigsäure, zerlegt wurde.

2. Propylenoxyde C_3H_6O .

1. **Gewöhnliches** $CH_3-\overset{\text{O}}{\text{---}}CH_2CH_3$. **Bildung.** Aus Propylenchlorhydrin und wässriger Aetzkali (OSER, *A. Spl.* 1, 255). — Siedep.: 35° ; spec. Gew. = 0,859 bei 0° . Mit Wasser, Alkohol und Aether mischbar. Beim Erhitzen mit $MgCl_2$ -Lösung wird Magnesia gefällt. — Geht mit H_2O und Natriumamalgam in Isopropylalkohol über (LINNEMANN, *A.* 1, 178).

normales Propylenoxyd $\overline{CH_2-CH_2-CH_2}$. *Bildung.* Aus dem Chlorhydrin des normalen Propyl- und festem Kali. Mit wässriger Kalilauge entstehen polymere Propylenoxyde α : über 320°) (REBOUL, *A. ch.* [5] 14, 495). — Siedep.: 50° . Mit Wasser mischbar.

Amylenoxyd $C_5H_{10}O$.

$\overline{H_2C-CH-CH_2}$. *Bildung.* Aus dem Chlorhydrin des Amylenglykols und wässrigem Kali (BAUER, *A.* 115, 91). — Bei längerem Kochen von (rohem) Amylenbromid mit kaltem Wasser (NIEDERIST, *A.* 196, 360). — Siedep.: 95° ; spec. Gew. = 0,8244 bei 0° . Leicht löslich in Wasser. Verbindet sich selbst bei $160-170^\circ$ nicht mit Wasser. Verbindet sich schwer mit Essigsäure. — Beim Erhitzen mit Amylenglykol entsteht Diamylenglykol; wird die Hauptmenge des Amylenglykols in H_2O und Amylenoxyd gespalten (BAUER, *J.* 1861, 661).

Hexylenoxyde $C_6H_{12}O$.

normales Hexylenoxyd $\overline{CH_2-(CH_2)_3-CH-CH_2}$ (?). *Bildung.* Aus dem Chlorhydrin des Normalglykols und KHO (WÜRTZ, *J.* 1864, 516). — Siedep.: 115° .

trans-Diallyl (Hexylenpseudooxyd) $\overline{CH_2-CH-CH_2-CH_2-CH-CH_2}$ (?). *Bildung.* Entsteht neben dem isomeren Diallylmonohydrat u. a. (S. 354), aus Diallyldihydrojodid und Natriumacetat (WÜRTZ, *J.* 1864, 515). — In dem gleichen Volumen Ligroin gelöstes Diallyl wird mit conc. H_2SO_4 geschüttelt und das Produkt mit H_2O destilliert (JEKYLL, *Z.* 1871, 36). Siedep.: 93° ; spec. Gew. = 0,8367 bei 0° . Schwer löslich in Wasser. Wird von H_2O und Natriumamalgam nicht angegriffen. Chromsäuregemisch oxydirt zu CO₂ und Essigsäure. Mit rauch. HJ entsteht bei 100° secundäres Hexyljodid. Mit conc. HCl geht das Hexylenpseudooxyd in zweifach-chlorwasserstoffsäures Diallyl über. Ebenso wird es von rauchfreier Essigsäure zum Theil in Diallyldiacetat.

trans-Diisopropyl. *Bildung.* Zweifach gebromtes (oder gechlortes) Diisopropyl mit Silberacetat behandelt und der gebildete Ester verseift (SILVA, *B.* 19, 147). — Siedep.: 185° .

Octylenoxyd $C_8H_{16}O$.

Bildung. Aus Octylenchlorhydrin und Aetzkali bei 180° (CLERMONT, *Z.* 1870, 411). Siedep.: 145° ; spec. Gew. = 0,831 bei 15° .

Diamylenoxyd $C_{10}H_{20}O$.

Bildung. Aus Diamylenglykoldiacetat und festem Aetzkali (BAUER, *J.* 1862, 450). Siedep.: $170-180^\circ$. Mit Wasser nicht mischbar. Reducirt ammoniakalische Silber-

Cetenoxyd $C_{18}H_{36}O$.

Bildung. Aus Cetenchlorhydrin und wässrigem Kali (CARUS, *A.* 126, 202). — Kristallische Nadeln; schmilzt unter 30° ; siedet unter 300° unzersetzt.

III. Thioglykole $C_nH_{2n}(OH)(SH)$ und $C_nH_{2n}(SH)_2$.

Der Sauerstoff in den Glykolen kann theilweise oder ganz durch Schwefel ersetzt werden. Man erhält die Thioglykole aus den Bromiden $C_nH_{2n}Br$ und KHS oder aus den Chlorhydrinen $C_nH_{2n+1}ClO$ und KHS. Diese Körper haben vieles mit den Mercapten der einatomigen Alkohole gemein. Sie verbinden sich, wie Letztere, leicht mit den Salzen der schweren Metalle und nehmen bei der Oxydation mit Salpetersäure auf jede Molekülgruppe 3 Atome Sauerstoff auf.

Methylenglykol $CH_2(SH)_2$.

Kristallisiert nicht im freien Zustande. Den Diäthyläther $CH_3(SC_2H_5)_2$ gewinnt man durch Behandeln von Natriummercaptid mit Methylenejodid (CLAESSENS, *J. pr.* [2] 15, 176). Siedep.: 184° ; spec. Gew. = 0,987 bei 20° . Wird von Salpetersäure zu Aethylsulfonsäure oxydirt.

2. Thioäthylenglykole.

1. **Aethylenmonosulfhydrat** $\text{CH}_2(\text{OH})\cdot\text{CH}_2(\text{SH})$. *Bildung.* Aethylenchlorhydrat wird $\frac{1}{4}$ Stunde lang mit alkoholischem KHS gekocht. Man filtrirt vom KCl ab, übersättigt das Filtrat mit verd. HCl und verdunstet bei 30—40°. — Flüssig; in Wasser wenig löslich, sehr leicht in Alkohol. Ein Atom Wasserstoff kann leicht durch schwere Metalle vertreten werden. Die Salze sind in Alkohol ziemlich löslich. Von Salpetersäure wird das Sulfhydrat zu Isäthionsäure oxydirt.

$\text{Hg}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O.S})_2$. Krystallisirt aus starkem Alkohol, worin es ziemlich löslich ist, in Krystallnadeln.

2. **Oxyäthylsulfid** $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2\text{S} = \text{S} \begin{smallmatrix} \text{CH}_2\cdot\text{CH}_2(\text{OH}) \\ \text{CH}_2\cdot\text{CH}_2(\text{OH}) \end{smallmatrix}$. *Bildung.* Wird das Produkt der Einwirkung von KHS auf Aethylenchlorhydrin, nach dem Ansäuern mit HCl, zur Entfernung des Alkohols gekocht, so zersetzt sich das Monosulfhydrat unter Abgabe von H_2S und hinterlässt festes Oxyäthylsulfid. $2\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})(\text{SH}) = \text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2\text{S} + \text{H}_2\text{S}$ (CARR). — Krystallisirt aus Alkohol in mikroskopischen Nadeln. Schmilzt unter 60°. Löst sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol. Die alkoholische Lösung giebt mit Metallsalzen Fällungen. Verdünnte Salpetersäure oxydirt zu $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{SO}_5$ (?), eine zweibasische Säure, deren Ba- und Pb-Salz undeutlich krystallisiren.

3. **Dithioäthylenglykol** (Aethylen-disulfhydrat, Aethylenmercaptan) $\text{C}_2\text{H}_4(\text{SH})_2$. *Bildung.* Aus Aethylenchlorid (oder -Bromid; WERNER, J. 1862, 424) und alkoholischem KHS (LÖWIG, WEIDMANN). — Flüssig; Siedep.: 146°; spec. Gew. = 1,1 bei 23,5°. Leicht löslich in Alkohol und Alkalien. Wird von HNO_3 zu Disulfoäthylsäure $\text{C}_2\text{H}_6\text{S}_2\text{O}_6$ oxydirt.

$\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_4\text{S}_2)_2$. Hellgelb. — $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_4\text{S}_2)_2$. Chromgrün.

Methyläther $(\text{CH}_3\text{S})_2\cdot\text{C}_2\text{H}_4$. *Bildung.* Aus $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br} + \text{CH}_3\text{SNa}$ (EWERLÖF, 4, 716). — Siedep.: 183°.

Aethyläther $(\text{C}_2\text{H}_5\text{S})_2\cdot\text{C}_2\text{H}_4$ (EWERLÖF). Siedep.: 210—213°. — Giebt mit HNO_3 Oxyd $(\text{C}_2\text{H}_5\text{SO})_2\cdot\text{C}_2\text{H}_4$; Krystallschuppen; Schmelzp.: 170°. Wird von Reduktionsmitteln leicht zu Diäthyläthylensulfid reducirt. — $(\text{C}_2\text{H}_5\text{SO})_2\cdot\text{C}_2\text{H}_4\cdot\text{HNO}_3$. Syrup. Verdunstet bei langem Stehen über Kalk alle Salpetersäure. — Eine kalte Chamäleonlösung oxydirt zu Aethylen-diäthylsulfon $(\text{C}_2\text{H}_5\text{SO})_2\cdot\text{C}_2\text{H}_4$. Dasselbe krystallisirt aus Alkohol in kleinen Nadeln. Schmelzp.: 136,5°. Siedet unzersetzt. Schwer löslich in kaltem Wasser oder Alkohol, leicht in heißem. Reduktionsmittel und PCl_5 sind ohne Wirkung auf das Sulfon (BECKMANN, J. pr. [2] 17, 469).

Ein Bromid $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}\cdot\text{C}_2\text{H}_4\cdot\text{Br}_2$ entsteht in sehr kleiner Menge, neben anderen Salzen, bei der Einwirkung von Aethylenbromid auf Aethylsulfid (DEHN, A. Spl. 4, 186). Das entsprechende Nitrat bildet mit AgNO_3 ein in Blättchen krystallisirendes, in Wasser schwer lösliches Doppelsalz. — $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}\cdot\text{C}_2\text{H}_4\cdot\text{Cl}_2\cdot\text{PtCl}_4$. Gelber, unlöslicher Niederschlag.

Isoamyläther $(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{S})_2\cdot\text{C}_2\text{H}_4$ (EWERLÖF). Siedep.: 245—255°. — Giebt mit Salpetersäure Aethylen-diisoamylsulfon $(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{SO})_2\cdot\text{C}_2\text{H}_4$. — Tafeln; in H_2O schwer löslich. Schmelzp.: 145—150°.

IV. Alkylensulfide $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{S}$.

1. **Methylensulfid** $(\text{CH}_3\text{S})_2$. Siehe S. 227.

2. **Aethylensulfid** $\text{C}_2\text{H}_4\text{S}$.

Versetzt man Aethylenbromid mit alkoholischem Schwefelkalium, so fällt nach kurzer Zeit ein voluminöser, amorpher, bromhaltiger Niederschlag aus. Derselbe ist in Alkohol, Aether, CS_2 fast unlöslich und geht beim Erhitzen für sich oder mit CS_2 bei 160° in

Diäthylendisulfid $(\text{C}_2\text{H}_5\text{S})_2$ über (CRAFTS, A. 124, 110; 128, 220). Letzteres entsteht auch durch Erhitzen von Aethylensulfocarbonat $\text{C}_2\text{H}_4\text{CS}_3$ oder von Aethylquecksilber-Mercaptid $\text{C}_2\text{H}_5\text{S}_2\text{Hg}$ mit Aethylenbromid auf 150° (HUSEMANN, A. 126, 220). Man destillirt im Wasserstoffstrome und krystallisirt das Destillat aus Weingeist um. — Krystallisirt aus Weingeist in Nadeln oder Blättchen; aus Aether in dicken, monoklinen Tafeln. Schmelzp.: 111—112°; Siedep.: 199—200°; Dampfdichte = 4,28 (ber. = 4,16). Sublimirt schon bei gewöhnlicher Temperatur. Löslich in Alkohol, Aether und besser in CS_2 . Verbindet sich direkt mit Brom und einigen Salzen, aber nicht mit NH_3 . HNO_3 wird es zu Diäthylensulfoxyd $\text{C}_4\text{H}_8\text{S}_2\text{O}_2$ oxydirt.

Salze: HUSEMANN. — $\text{C}_4\text{H}_8\text{S}_2\cdot\text{HgCl}_2$. Fällt beim Vermischen alkoholischer Lösungen von HgCl_2 und Diäthylendisulfid als krystallinischer Niederschlag aus. In Wasser unlöslich.

igJ₇. Mikroskopische Tafeln des rhombischen Systems. — $C_4H_8S_2 \cdot PtCl_4$. Hellorange-
amorphes Pulver. — $3C_4H_8S_2 \cdot 4AgNO_3$. Kleine, monokline Krystalle. — $C_4H_8S_2$.
Zinnoberrother, amorpher Niederschlag.

sulfid $C_4H_8S_2 \cdot Br_4$. *Darstellung.* Die Lösung des Diäthylendisulfids in CS_2 wird mit
Brom getällt. — Citronengelber, amorpher Körper. Sehr unbeständig. Zersetzt
feuchter Luft und sogar mit absolutem Alkohol beim Kochen. Schmilzt bei 96°
Zersetzung (HUSEMANN).

sulfid $C_4H_8S_2 \cdot J_4$. Eisenschwarze, monokline Nadeln; Schmelzp.: 132–133°. Unlös-
lich in H_2O . Leicht löslich in kochendem Alkohol (HUSEMANN).

sulfid $C_4H_8S_2 \cdot O_2$. *Bildung.* Bei der Zersetzung des Chlorids oder Bromids mit
Diäthylendisulfid und rauchender Salpetersäure (CRAFTS, A. 125, 123; HUSE-
MANN, A. 126, 290). — Rhomboëder. Zersetzt sich beim Erhitzen ohne zu schmelzen.
Unlöslich in Wasser, sehr schwer in Weingeist. — Beim Einleiten von Chlor in die
Lösung fällt das zweifach gechlorte Oxyd $C_4H_8Cl_2S_2O_2$ aus. Es ist ein
Pulver, das sich beim Erhitzen zersetzt, ohne zu schmelzen. Es löst sich sehr
schwer in Weingeist, etwas besser in Wasser.

Oxyd $C_4H_8S_2O_2$. *Bildung.* Diäthylendisulfid wird $\frac{1}{2}$ Stunde lang mit rauch.
Salpetersäure auf 150° erhitzt (CRAFTS, A. 125, 124). — Krystallisiert aus sehr concentrirter
Salpetersäure in kleinen Krystallen. Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in gewöhn-
licher Salpetersäure. Löslich in Kalilauge.

Diäthylensulfobromid $C_4H_8Br_2S = C_2H_5S \cdot C_2H_5Br$. *Bildung.* Gleiche Moleküle
Diäthylendisulfid und Aethylenbromid werden mit dem halben bis gleichen Vol. Wasser auf
100° erhitzt. Es bildet sich Bromäthyl, das man abdestillirt. Wird die rückstän-
dige Flüssigkeit filtrirt, so bleibt Diäthylendisulfid $C_4H_8S_2$ auf dem Filter.
Der Rest hält Bromide, welche durch Ag_2O und HCl in Chloride übergeführt werden.
Die Lösung derselben versetzt man mit $PtCl_4$; es fällt zunächst $(C_2H_5S)(C_2H_5Cl)$
niederschlag und hierauf Aethylendiäthylsulfonplatinchlorid $C_4H_8(C_2H_5)_2S_2Cl_2 \cdot PtCl_4$.
Diese Salze werden nur in geringer Menge erhalten. Das Hauptprodukt, Triäthyl-
sulfid, wird durch $PtCl_4$ erst beim Erkalten ausgeschieden (DEHN, A. Spl. 4, 83).
In demnach hauptsächlich folgende Reaktionen statt: I. $S(C_2H_5)_2 + C_2H_5Br =$
 $+ 2C_2H_5Br$ und II. $S(C_2H_5)_2 + C_2H_5Br = S(C_2H_5)_3Br$. — Daneben entstehen
Nebenprodukte: $C_2H_5S \cdot C_2H_5Br$ und $C_2H_5S \cdot (C_2H_5)_2Br = C_2H_5Cl \cdot (C_2H_5)_2S$ (S. 394).

Diäthylensulfid C_4H_8S .

Darstellung. Aus C_2H_5Br und alkoholischem Na_2S (HUSEMANN, A. 126, 290).
Es ist ein Pulver; geht nicht beim Erwärmen in eine polymere Form über.

Äthylensulfid C_3H_6S .

Darstellung. Amylenchlorosulfid $(C_5H_{10}ClS)_2$ (S. 327) wird mit Alkohol und Zink ge-
kocht (THRIE, A. 121, 115). — Flüssig; Siedep.: 200°; spec. Gew. = 0,907 bei 13°. —
Löslich in H_2O , $(C_2H_5S \cdot Cy)_2$, $(C_2H_5S \cdot CyS)_2$ u. s. w. (S. 328). — Lässt man 1 Vol. Zinkäthyl
mit 1 Vol. CS_2 sehr allmählich, erst bei 0°, dann bei 15–20°, 50–60° und zuletzt bei
100° auf einander einwirken, so entsteht eine feste braune Masse $C_3H_6S \cdot Zn =$
 $+ CS_2$ (GRABOWSKY, A. 138, 165). Sie ist unlöslich in Wasser, Alkohol.

Mit Säuren entwickelt sie H_2S und ein Oel C_3H_6S . Dasselbe entsteht auch
bei trockener Destillation der Zinkverbindung. Es siedet bei 130–150°. Dampfdichte
bei 130° = 3,5). Mit einer alkoholischen Sublimatlösung giebt es Blättchen C_3H_6S .
Mit alkoholischem Silbernitrat erzeugt mikroskopische Nadeln von $C_3H_6S \cdot Ag_2O$.

V. Alkohole $C_nH_{2n}O$.

Alkohole $C_nH_{2n}O$ zerfallen in ein- und zweiatomige. Die ersteren enthalten
eine HO -Gruppe; das andere Sauerstoffatom ist mit beiden Affinitäten an Kohlen-
stoff gebunden.

Äthylalkohol C_2H_5O .

Äthylcarbinol, Brenztraubenalkohol $CH_3CO \cdot CH_2OH$. *Bildung.* Man erhält
ihn zuerst durch Behandeln von Chloraceton mit Kaliumacetat in alkoholischer Lö-
sung (LENNÉ, B. 5, 966). $CH_3CO \cdot CH_2Cl + KC_2H_3O_2 = C_2H_5O \cdot C_2H_3O_2 + KCl$. Es ist
gelungen, daraus den freien Alkohol zu erhalten.

Acetat $C_5H_8O_3 = C_3H_5O.C_2H_3O_2$. *Darstellung.* Man gießt allmählich 5 Thl. Aceton in die heiße Lösung von 8 Thln. $K.C_2H_3O_2$ in 20 Thln. Alkohol, kocht einige Zeit den meisten Alkohol ab, giebt zum Rückstande Wasser und schüttelt mit Aether. Produkt wird zunächst im Vacuum destillirt und dann fractionirt (ZINCKE, BREUER, B. — Siedep.: $172-172,5^\circ$ (Z., B.); spec. Gew. = 1,053 bei 11° (H.). Leicht in Wasser, Alkohol, Aether, unlöslich in Pottaschelösung. — Beim Erwärmen mit vitriol und Natronlauge entsteht Milchsäure und wahrscheinlich auch etwas Brenzsaure (ZINCKE, BREUER). — Durch Behandeln von Bromaceton $CH_2Br.CO.CH_3$ erhielten EMMERLING und WAGNER (A. 204, 40) einen mit Wasserdämpfen flüchtigen, in Wasser sehr löslichen, süß schmeckenden Körper, den sie für Acetylcarbinol hielten. Derselbe reducirt FEHLING'sche Lösung in der Kälte, wird durch Alkalien (auch leicht in Säuren umgewandelt) und giebt bei der Oxydation CO_2 und Essigsäure.

2. **Allylenglykol** $C_3H_4(OH)_2$. Nur der Aether dieses Glykols, das Allylformiat $C_3H_4O = CH_2.C \begin{smallmatrix} \overline{O} \\ \vdots \end{smallmatrix} CH$ ist bekannt. Es bildet sich bei der Oxydation von Allyl eine wässrige Lösung von Chromsäureanhydrid (BERTHELOT, Bl. 14, 116). — Siedep.: $62-63^\circ$. Löslich in Wasser, daraus durch K_2CO_3 abscheidbar. Sehr beständig.

3. **Glycid** $O \begin{smallmatrix} \swarrow CH_2 \\ \searrow CH.CH_2.OH \end{smallmatrix}$. Siehe Glycerin.

2. Butinglykol $C_4H_8O_2$.

Bildung. Bei der Destillation von Erythrit $C_4H_8(OH)_4$ mit 5 Thln. conc. Ameisensäure entweicht Butin C_4H_8 , und es geht das Formiat des Butinglykols über (HENNINGER, B. 5, 1059; 6, 70). — Butinglykol siedet bei $199-200^\circ$. Löslich in Wasser, verbindet sich direkt mit Brom.

Monoformiat $C_4H_8(OH).(CHO_2)$. Siedep.: 190° .

Diacetat $C_4H_8(C_2H_3O_2)_2$. Siedep.: $202-203^\circ$.

3. Alkohole $C_6H_{12}O_2$.

1. **Diacetonalkohol** $= CH_3.CO.CH_2.C(CH_3)_2.OH$. *Bildung.* Beim Behandeln von Diacetonamin mit salpetriger Säure (HEINTZ, A. 179, 342); beim Behandeln von Aceton mit Kalilauge (spec. Gew. = 1,25—1,30) und Destilliren des ungelösten Rückstandes (HEINTZ, A. 169, 114). — *Darstellung.* Saures oxalsaures Diacetonamin wird in heißem Wasser gelöst, die Lösung auf 5° abgekühlt und unter beständiger Kühlung mit $1\frac{1}{2}-2$ Thle. Kaliumnitrit eingetragen. Man lässt die Flüssigkeit einige Tage stehen, erhitzt dann sehr allmählich zum Sieden und destillirt das gleichzeitig gebildete Mesityloxyd mit wenig Wasser ab. Der Retorteninhalt wird filtrirt und dann (eventuell Neutralisiren der sauren Flüssigkeit mit fester Pottasche) mit Aether ausgeschüttelt. Die ätherische Schicht des Destillates wird auch mit Aether ausgeschüttelt. Die wässrige Schicht des Destillates wird auch mit Aether ausgeschüttelt. Die ätherischen Auszüge entwässert man mit $CaCl_2$ und destillirt.

Siedep.: $163,5-164,5^\circ$; spec. Gew. = 0,9306 bei 25° . Mit Wasser, Alkohol, Aether in jedem Verhältniss mischbar. Wird aus der wässrigen Lösung durch Natron abgeschieden. Entwickelt mit Natrium Wasserstoff. Zerfällt bei Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure in Wasser und Mesityloxyd.



2. **Hexinglykol** $CH(OH)CH(OH)CH_2CH_2CH_2CH_2$. *Bildung.* Aus Epichlorhydrin C_3H_5ClO



mit Natrium in ätherischer Lösung und Behandeln des Produktes mit Wasser (MÜLLER, A. 159, 186). $2C_3H_5ClO + 4Na = C_6H_{10}O_2Na_2 + 2NaCl$ und $C_6H_{10}O_2Na_2 + 2H_2O = C_6H_{12}O_2 + 2NaHO$. — Siedep.: $218-225^\circ$. Nicht mit Wasserdämpfen flüchtig. Ist $C_6H_{10}O_2$ (?) (CLAUS, B. 10, 556).

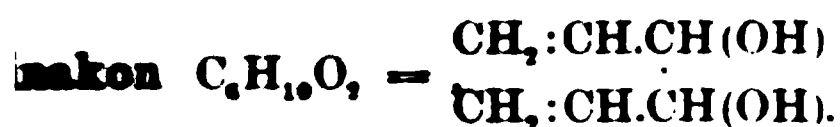
4. Conylenglykol $C_8H_{16}O_2 = C_8H_{14}(OH)_2$.

Bildung. Man erhält das Diacetat $C_8H_{14}(C_2H_3O_2)_2$ aus Conylenbromid und Silberacetat (WERTHEIM, A. 130, 298). — Dasselbe siedet bei 225° ; spec. Gew. = 1,053 bei $18,2^\circ$. Beim Destilliren des Diacetates mit festem Kali geht erst ein dickflüssiges Oel über, Diconylenalkohol $C_{16}H_{30}O_3 = (C_8H_{15}O)_2O$ (?), und dann der Conylenalkohol $C_8H_{14}(OH)_2$.

5. Alkohol $C_{10}H_{20}O$.

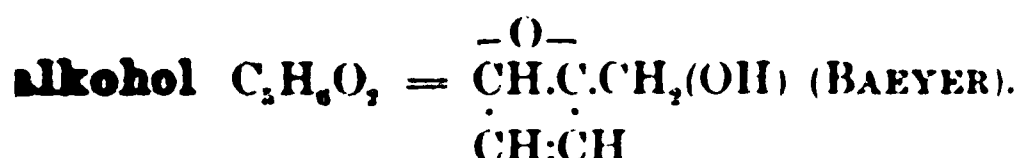
Terpin $C_{10}H_{16}.2H_2O$ siehe Terpentinsäure.

VI. Alkohol $C_nH_{2n-2}O$.



Herstellung. Bei der Einwirkung von Zink und Salzsäure auf eine ätherische Lösung von Camphor (LINDEMANN, *A. Spl.* 3, 268). — Bleibt im Aether gelöst. Siedep.: 160°; spec. Gew. = 0,99 bei 17°. Riecht campherig; färbt sich an der Luft allmählich braun. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol oder Aether.

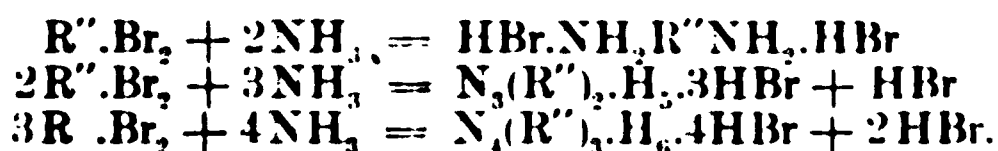
VII. Alkohol $C_nH_{2n-4}O$.



Herstellung. Bei der Reduktion von Furfurol $C_5H_4O_2$ mit alkoholischem Kali (ULRICH, 239) oder mit Natriumamalgam (BEILSTEIN, SCHMELZ, *A. Spl.* 3, 275), in durch Essigsäure schwach sauer erhaltener Lösung (BAEYER, *B.* 10, 357). Der gebildete Alkohol wird mit Aether ausgezogen. — Syrup; trocknet im Exsiccator zum Firnis ein. Leichtflüchtig. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Färbt sich mit Salzsäure grün. Erhitzen mit festem Aetzkali entsteht Bernsteinsäure, neben CO_2 , Ameisensäure und Essigsäure.

VIII. Diaminbasen.

Zweiwertige Alkoholradikale vermögen zwei und mehr Moleküle Ammoniak zu binden. Indem diese Radikale zwei und mehr Atome Wasserstoff in den Alkoholkomplexen vertreten, entstehen Basen von meist mehrsauriger Natur. Die Diaminbasen gewinnt man beim Behandeln von Alkylenbromiden mit flüssigem Ammoniak.

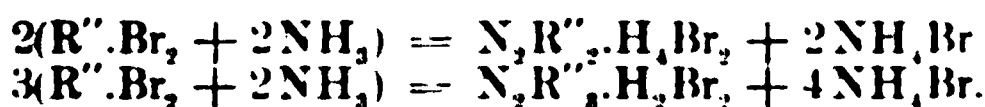


Bei ungenügender Menge des Ammoniaks entstehen intermedie (bromhaltige) einsäurige Basen.



Durch überschüssiges Ammoniak gehen die gebromten Basen in Diamine über, doch wird bei dieser Reaktion auch gleichzeitig den gebromten Basen HBr entzogen: es entstehen ungesättigte, einsäurige Basen. $CH_2Br.CH_2NH_2 = CH_2:CH.NH_2 + HBr$. Bei Behandlung der gebromten Basen mit feuchtem Silberoxyd, so wird ihnen zum Theil HBr entzogen, zum Theil entstehen sauerstoffhaltige Basen. $2CH_2Br.CH_2NH_2 + Ag_2O = 2CH_2(OH).CH_2NH_2 + 2AgBr$.

Bei Anwendung äquivalenter Mengen von Bromid und NH_3 entstehen nicht bloß Diamine $N_2R''H_4$. Ganz wie bei der Einwirkung von NH_3 auf Alkyljodüre werden auch mit den Alkylenbromiden secundäre und tertiäre Basen, neben Ammonium, gebildet.



Aus den primären und secundären Diaminbasen kann der Wasserstoff durch Alkyle ersetzt werden. Die resultirenden Derivate sind alle flüchtig.

Diammoniumbasen von der Form $N_2R''_2Br_2$ entstehen neben den andern Basen, sind aber jetzt nicht untersucht. Durch Behandeln der flüchtigen Diamine mit Jodüren werden substituirte Diammoniumbasen gewonnen; z. B. $N_2(C_2H_5)_2(C_2H_5)_2J_2$. Dieses Jodür wird nur durch Ag_2O zerlegt und liefert eine nicht flüchtige Base. Erkennung von Diaminen durch Behandeln mit Jodäthyl: Hofmann, *J.* 1861, 505.

1. Methylenbase. Dimethyldimethylamin $C_4H_{10}N_2 = (CH_3)_2(CH_2)_2N_2$.

Bildung. Beim Durchleiten von Trimethylamin im Wasserstoffstrome durch glühende Röhre (ROMÉNY, *B.* 11, 835). — Krystallinisch, nicht unzersetzt flüchtig beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure in Ameisensäurealdehyd und Methylspalten. — Dampfdichte = 83 (gef., $H = 2$). — $C_4H_{10}N_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$.

2. Aethylenbasen. Aethylendiamin $C_2H_4(NH_2)_2 \cdot H_2O$.

Bildung. Beim Erhitzen von Aethylenchlorid (oder Bromid) mit alkoh. NH_3 auf 100° (CLOËZ, *J.* 1853, 468); beim Behandeln von Cyan $(CN)_2$ mit Salzsäure (FAIRLEY, *A. Spl.* 3, 372). — *Darstellung.* Rohes Aethylenchlorid überschüssigem alkoholischen Ammoniak 8—10 Stunden lang auf $100-120^\circ$ erhitzt, filtrirt von Salmiak ab und verjagt aus dem Filtrat den Alkohol. Die alsdann schießenden kleinen Nadeln $C_2H_4(NH_2)_2 \cdot 2HCl$ werden aus Wasser umkrystallisirt und mit Alkohol gewaschen. Die Mutterlaugen destillirt man mit Natron, wobei zunächst Aethyl- und dann höhere Di- und Triamine übergehen (HOFMANN, *B.* 4, 666).

Stark alkalische Flüssigkeit. Siedep.: 117° (*B.* 6, 310). In Wasser leicht löslich. Verliert das Wasser nicht über BaO , wohl aber beim Destilliren über Natrium. Dichte des Hydrates = 1,42, entsprechend 4 Vol. infolge von Dissociation. Dichte der wasserfreien Base = 2,00 (ber. 2,07). — Wird von salpetriger Säure oxydirt, dabei entstehen Aethylenoxyd und Oxalsäure (HOFMANN, *J.* 1859, 386). — $C_2H_4(NH_2)_2 \cdot 2HCl$. Lange, silberglänzende Nadeln, in Alkohol unlöslich. — $C_2H_4(NH_2)_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$. Blättchen, in H_2O schwer löslich (GRIESS, MARTIUS, *A.* 120, 327). — Das Sulphat krystallinisch. — Rhodanid. $C_2H_4(NH_2)_2 \cdot (CNCHS)_2$. Große Prismen, in Wasser außerordentlich leicht in Alkohol. Schmelzp.: 145° (HOFMANN, *B.* 5, 245).

Aethylendiäthyldiaminiodid $C_2H_4 \cdot N_2(C_2H_5)_2 \cdot H_4J_2$ entsteht aus $C_2H_4 \cdot N_2 \cdot C_2H_5J$ (HOFMANN, *J.* 1859, 386); aus $C_2H_4 \cdot Br_2$ und Aethylamin (HOFMANN, *J.* 1861, 521). — Die freie Base ist flüssig; sie bildet mit Wasser ein krystallinisch beständiges Hydrat $C_2H_4 \cdot N_2(C_2H_5)_2 \cdot H_2O$.

Die Jodide $C_2H_4 \cdot N_2(C_2H_5)_4 \cdot H_4J_2$ und $C_2H_4 \cdot N_2(C_2H_5)_6 \cdot H_4J_2$ wurden ebenfalls von HOFMANN dargestellt. — **Aethylenteträthyldiaminbromid** $C_2H_4 \cdot N_2(C_2H_5)_4 \cdot H_2Br_2$ aus $C_2H_4 \cdot Br_2$ und Diäthylamin (*J.* 1861, 520). Nur die Diäthyl- und Teträthylamine sind flüchtig. — Das Jodid der Ammoniumbase $C_2H_4 \cdot N_2(CH_3)_6 \cdot J_2$ und ebenso $C_2H_4 \cdot N_2$ geben mit Ag_2O sehr ätzende, in H_2O leicht lösliche Basen.

Diformyläethylendiamid $C_4H_8N_2O_2 = C_2H_4 \cdot N_2 \cdot H_2(CHO)_2$. *Bildung.* Aethylendiamin und Aethylendiamin wirken energisch auf einander ein: $C_2H_4(NH_2)_2 + 2CCl_3 \rightarrow C_4H_8N_2O_2 + 2CHCl_3$ (HOFMANN, *B.* 5, 247). — Syrup. Wird durch Säuren und Alkalien leicht gespalten in Ameisensäure und Aethylendiamin.

Diäethylendiamin $C_4H_{10}N_2 = (C_2H_5)_2(NH)_2$. *Bildung.* Aus Aethylenchlorid und alkoholischem NH_3 (CLOËZ; HOFMANN; NATANSON, *A.* 98, 291). — Siedep.: 17° (HOFMANN, *J.* 1858, 343). Bildet mit Wasser ein krystallisiertes Hydrat.

Diäthylendiäthyldiamin $(C_2H_5)_2 \cdot (N \cdot C_2H_5 \cdot H)_2 \cdot H_2O$. *Bildung.* Aus Diäthylamin und Jodäthyl oder aus $C_2H_4 \cdot Br_2$ und Aethylamin (HOFMANN, *J.* 1859, 386). Flüssig. Siedep.: 185° . Außerdem wurden dargestellt: $(C_2H_5)_2 \cdot N_2(CH_3)_4 \cdot J_2$ und $N_2(C_2H_5)_4 \cdot J_2$.

Triäethylendiamin $(C_2H_5)_3N$. Siedep.: 210° (HOFMANN, *J.* 1858, 343). — Triäthylendiamin siehe Hydracetamid (S. 230).

3. Propylendiamin $C_3H_8(NH_2)_2$.

Bildung. Aus Propylenbromid und überschüssigem alkoholischen NH_3 (HOFMANN, *B.* 6, 308). — Flüssig, siedet bei $119-120^\circ$; spec. Gew. = 0,878. Stark kaustisch. Zieht begierig Wasser an, dabei das Hydrat $C_3H_8(NH_2)_2 \cdot H_2O$, welchem nur durch Natrium alles Wasser entzogen werden kann. — $C_3H_8(NH_2)_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$. Kleine vierseitige Tafeln.

4. Butylendiamin $C_4H_{10}(NH_2)_2$.

Bildung. Aus Aethyleneyanid mit Zinn und Salzsäure (FAIRLEY, *A. Spl.* 3, 372). Flüssig, siedet nicht unterhalb 140° .

IX. Alkylentriamine.

hylentriamin $(C_2H_5)_3N_3H_3$. *Bildung.* Die bei der Einwirkung von NH_3 auf C_2H_5Br gebildeten Basen vom Siedep.: $200-250^\circ$ werden in Platindoppelsalze überführt. Zuerst krystallisiert das schwerer lösliche Doppelsalz des Diäthylentriamins, weiterläufig bleibt das Doppelsalz des Triäthylentriamins (HOFMANN, J. 1861, 514). **alkalische Flüssigkeit.** Siedet nicht ganz unzersetzt bei 208° . Mit Wasser und unlöslich. In Aether fast unlöslich. Die Salze sind leicht löslich in H_2O , schwer in H_2O . Bildet schwerer ein Hydrat als die Diamine. — $2(C_2H_5)_3N_3H_3 \cdot 3HCl \cdot 3PtCl_4$. Nadeln; kann nicht unzersetzt umkrystallisiert werden.

hylendiäthyltriamin $(C_2H_5)_3N_3(C_2H_5)_2H_2$. *Bildung.* Findet sich in den niedrigeren Antheilen der Einwirkung von Aethylamin auf C_2H_5Br (HOFMANN, J. 1861, 517). — $(C_2H_5)_3N_3(C_2H_5)_2H_2 \cdot 3HCl$. Blätter, sehr leicht löslich in H_2O , unlöslich in Aether. — Das neutrale Jodid wird nur aus saurer Lösung erhalten. Aus der mit HJ neutralisirten Lösung der Base krystallisiert $(C_2H_5)_3N_3(C_2H_5)_2H_2 \cdot 2HJ$. — Das Salz bildet große rektanguläre Tafeln.

hylenetriäthyltriamin $(C_2H_5)_3N_3(C_2H_5)_3H_3$. *Bildung.* Aus Aethylamin und Aethylamin neben $C_2H_5N_3(C_2H_5)_2H_2$, $(C_2H_5)_3N_3(C_2H_5)_2H_2$ und $(C_2H_5)_3N_3(C_2H_5)_3H_3$ (HOFMANN, J. 1861, 517). — Die beiden Triaminbasen siedeten bei $220-250^\circ$. Das Platindoppelsalz des hylenetriäthyltriamins ist in Wasser schwer löslich, jenes des Triäthylentriäthyltriamins sehr leicht löslich. — $2(C_2H_5)_3N_3(C_2H_5)_3H_3 \cdot 3HCl \cdot 3PtCl_4$.

thylentriamin $(C_2H_5)_3N_3H_3$. Dem Diäthylentriamin sehr ähnlich. — Siedep.: $200-250^\circ$. — $2(C_2H_5)_3N_3H_3 \cdot 3HCl \cdot 3PtCl_4$. Lange, goldgelbe Nadeln, in H_2O ziemlich löslich. — Bildet schwerer ein Hydrat als die Diamine. — Aus schwach saurer Lösung krystallisiert $(C_2H_5)_3N_3H_3 \cdot 2HBr$.

thylentriäthyltriamin $(C_2H_5)_3N_3(C_2H_5)_3$. *Bildung.* Aus Aethylamin und Aethylamin (HOFMANN, J. 1861, 517). — Stark kaustisches Öl. — $2(C_2H_5)_3N_3(C_2H_5)_3 \cdot 3HCl \cdot 3PtCl_4$.

äthylentriamin $(C_2H_5)_3N_3H$. *Bildung.* Aus C_2H_5Br und alkoholischem Ammoniak (HOFMANN, B. 3, 762). — Bildet 3 Reihen von Salzen mit 1, 2 oder 3 Mol. (einer freien Säure). — Die Bromide sind amorph, in H_2O , Alkohol oder Aether so unlöslich; ebenso die freie Base.

X. Alkylentetramine.

methylenetetraäthyltetramin $(CH_2)_4N_4(C_2H_5)_4$.

Bildung. Aus Methylenjodid und alkoholischem Aethylamin bei 100° (LERMONTOW, Z. 1861, 12). — Flüssig. Alle Salze sind amorph. — $(CH_2)_4N_4(C_2H_5)_4 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$. In H_2O unlöslich.

methylenetetramin $(CH_2)_6N_4$ siehe Ameisensäurealdehyd (S. 227).

äthylentetramin $(C_2H_5)_4N_4H_4$.

Bildung. Aus C_2H_5Br und $C_2H_5(NH_2)_2$ oder weniger rein — aus C_2H_5Br und alkoholischem NH_3 (HOFMANN, J. 1861, 519). — Das Gemenge der Basen wird mit HCl destilliert. Aus dem Rückstande wird das Tetramin durch successive Fällung abgeschieden. — Stark alkalischer Syrup. — $(C_2H_5)_4N_4H_4 \cdot 4HCl \cdot 2PtCl_4$. Blaßgelbes Pulver; in Wasser fast unlöslich.

äthylentetraäthyltetramin. *Bildung.* Das Bromid $(C_2H_5)_4N_4(C_2H_5)_4H_4Br_4$ entsteht neben $C_2H_5N_3(C_2H_5)_2H_2Br_2$ aus C_2H_5Br und Diäthylamin bei 100° (HOFMANN, J. 1861, 520). — Aus dem Bromid wird durch Ag_2O die nicht flüchtige freie Base erhalten. — $(C_2H_5)_4N_4(C_2H_5)_4H_4 \cdot Cl_4 \cdot 2PtCl_4$. Krystallinische Blättchen, in Wasser fast unlöslich. — $(C_2H_5)_4N_4(C_2H_5)_4H_4 \cdot J_4$. In Wasser leicht lösliche Krystalle.

Erhält man die freie Base mit C_2H_5J , so resultirt das Jodid des

äthylennonäthyltetrammoniums $(C_2H_5)_9N_4(C_2H_5)_9H_9J_4$.

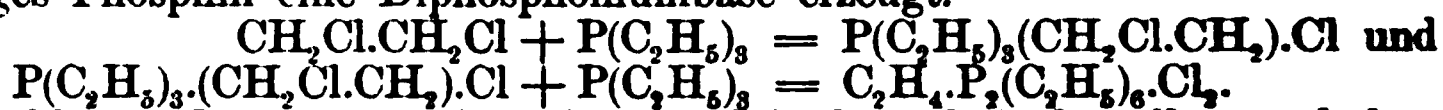
äthylentetraäthyltetrammoniumbromid $(C_2H_5)_4N_4(C_2H_5)_4H_4Br_4$ entsteht, neben anderen Basen, aus C_2H_5Br und Aethylamin (HOFMANN, J. 1861, 521). — Die freie Base ist stark alkalische, nicht flüchtige Flüssigkeit. Die Salze krystallisiren schwer und sind unlöslich.

$(C_2H_5)_4N_4(C_2H_5)_4H_4 \cdot Cl_4 \cdot 2PtCl_4$. Gelber, schwerlöslicher Niederschlag. — Die Base giebt mit C_2H_5Br $(C_2H_5)_4N_4(C_2H_5)_4H_4$ und $(C_2H_5)_4N_4(C_2H_5)_6H_6$.

Hexäthylenteträthyltetrammoniumbromid $(C_2H_5)_6N_4(C_2H_5)_4.Br_4$. Bildet sie weilen aus $C_2H_5.Br_2$ und Aethylamin, wird aber rein erhalten aus $(C_2H_5)_4.N_2(C_2H_5)_4$ oder $(C_2H_5)_2N_2(C_2H_5)_2$ und $C_2H_5.Br_2$ (HOFMANN, J. 1861, 522).

XI. Phosphorbasen.

Aethylenchlorid oder -bromid reagiren auf Trimethyl- und Triäthylphosphin gau auf Ammoniak. Es entsteht zunächst eine gechlorte (oder gebromte) Base, aus w überschüssiges Phosphin eine Diphosphoniumbase erzeugt.



Aus der gechlorten Base kann ebenfalls eine Vinyl- und Aethoxylbase erhalten w Beim Behandeln der gechlorten Base mit NH_3 , $As(C_2H_5)_3$ u. s. w. entstehen gem zweisäurige Basen (HOFMANN, A. Spl. 1, 145 und 275).

1. Methylenhexäthylidiphosphoniumchlorid $CH_2.P_2(C_2H_5)_6.Cl_2$.

Bildung. Aus $CH_2.Cl_2$ und (2 Mol.) $P(C_2H_5)_3$ (HOFMANN, J. 1860, 487). — Chlorid zerfällt mit H_2O augenblicklich: $CH_2.P_2(C_2H_5)_6.Cl_2 + H_2O = CH_3P(C_2H_5)_2(C_2H_5)_3PO + HCl$.

2. Hexamethyläthylendiphosphoniumhydrat $C_2H_4.P_2(CH_3)_6.(HO)_2$.

Bildung. Das Bromid $C_2H_4.P_2(CH_3)_6.Br_2$ entsteht aus $C_2H_4.Br_2$ und überschüss $P(CH_3)_3$. — Monokline, äußerst zerfließliche Krystalle. — Das Jodid bildet schw liche Nadeln.

$C_2H_4.P_2(CH_3)_6.Cl_2.PtCl_4$. Krystallisirt aus Salzsäure in goldgelben Blättchen; in Wass unlöslich.

Aethylenhexäthylidiphosphoniumbromid $C_{14}H_{34}P_2.Br_2 = C_2H_4.P_2(C_2H_5)_6.Br_2$. *Bildung.* Aus $C_2H_4.Br_2$ und 2 Mol. $P(C_2H_5)_3$ in ätherischer Lösung. — Nadeln, löslich in absolutem Alkohol. Unlöslich in Aether. — Das Chlorid bildet in H_2O Alkohol äußerst lösliche Blätter. — Das Jodid bildet trikline Nadeln. Es löst schwer in Alkohol. 100 Thle. H_2O lösen bei Siedehitze 458,3 Thle. und bei 12° 3,06 Salz. Es ist unlöslich in mäßig concentrirter Kalilauge. Schmelzp.: 231° .

$C_{14}H_{34}P_2.Cl_2.PtCl_4$. Krystallisirt aus HCl in orangeröthen, monoklinen Nadeln. Sel siedendem Wasser fast unlöslich. — $C_{14}H_{34}P_2.Br_2.AgBr$. Weiße Krystalle; entsteht aus Bromid und Ag_2O . Wird durch H_2O zersetzt.

Die freie Base ist ölig, äußerst kaustisch. Sie zersetzt sich beim Erhitzen 160° in $(C_2H_5)_3P$, $(C_2H_5)_3PO$ und C_2H_4 . Unterbricht man das Erhitzen, wenn die peratur auf 190° gestiegen ist, so hält der Rückstand eine isomere Base (Paradi phosphoniumbase), welche auch beim Erhitzen von $C_2H_5O.P(C_2H_5)_3.OH$ auftritt. Sie mit HCl und $PtCl_4$ einen amorphen, schmutziggelben Niederschlag $C_{14}H_{34}P_2.Cl_2$ der sich leicht in siedendem Wasser löst. Das Jodid dieser Base ist gummiartig nimmt allmählich krystallinische Struktur an. Durch wiederholtes Umkrystallisiren die amorphen Salze in die krystallisirten der gewöhnlichen Base über.

Trimethyläthylentriäthylidiphosphoniumbromid $C_{11}H_{28}P_2.Br_2 = C_2H_4.P_2(C_2H_5)_3.Br_2$. Entsteht aus dem Bromid der gebromten Base $(CH_2Br.CH_2).P(C_2H_5)_3.Br$ $P(CH_3)_3$. — $C_{11}H_{28}P_2.Cl_2.PtCl_4$. Blassgelbe Schuppen.

3. Gemischte Phosphine.

Aethylentriäthylphosphammoniumbromid $C_2H_4.P(C_2H_5)_3.NH_3.Br_2$. *Bildung* steht aus $C_2H_4.Br.P(C_2H_5)_3.Br$ und alkoholischem Ammoniak bei 100° (HOFMANN, A. Spl. 1, 290). — Die freie Base ist ein stark alkalisches Oel, das beim Erhitzen in NH_3 die Vinylbase $C_2H_3.P(C_2H_5)_3.OH$ zerfällt.

$C_8H_{22}PN.Cl_2.PtCl_4$. Blassgelbe, trikline Säulen. Schwer löslich in siedendem Wasser.

Methyläthylentriäthylphosphammoniumbromid $C_9H_{24}PN.Br_2 = C_2H_4.P(C_2H_5)_2.N(CH_3)H_2.Br_2$. *Bildung.* Aus $C_2H_4.Br.P(C_2H_5)_3.Br$ und Methylamin (HOFMANN).

$C_9H_{24}PN.Cl_2.PtCl_4$. Lange Nadeln, in H_2O ziemlich schwer löslich.

Aethylenteträthylphosphammoniumbromid $C_{10}H_{26}PN.Br_2 = C_2H_4.P(C_2H_5).N(C_2H_5)_3.H_2.Br_2$. *Bildung.* Aus $C_2H_4.Br.P(C_2H_5)_3.Br$ und Aethylamin (HOFMANN). $C_{10}H_{26}PN.Cl_2.PtCl_4$. Monokline, orange gelbe Nadeln.

Aethylenpentäthylphosphammoniumbromid $C_{12}H_{30}PN.Br_2 = C_2H_4.P(C_2H_5)_2.N(C_2H_5)_2.H.Br_2$. *Bildung.* Aus $C_2H_4.Br.P(C_2H_5)_3.Br$ und Diäthylamin (HOFMANN). $C_{12}H_{30}PN.Cl_2.PtCl_4$. Rektanguläre Tafeln.

XII. Arsenbasen.

as Verhalten des Triäthylarsins $\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ gegen Aethylenbromid entspricht ganz dem Triäthylphosphins (HOFMANN, *J. Spl.* 1, 311).

äthylhexäthylidiarsoniumbromid $\text{C}_{14}\text{H}_{34}\text{As}_2\text{Br}_2 = \text{C}_2\text{H}_5\text{As}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_6\text{Br}_2$.
Bildung. Aus $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br} \cdot \text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Br}$ und $\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ bei 150° . Das Jodid krystall-
sehr schön.

$\text{H}_{14}\text{As}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{PtCl}_4$. Blassgelber Niederschlag, in Wasser schwer löslich.

einbasige Arsenbasen.

äthylentriäthylarsammoniumbromid $\text{C}_4\text{H}_{17}\text{AsNBr}_2 = \text{C}_2\text{H}_4\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NH}_2\text{Br}_2$.
Bildung. Aus $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br} \cdot \text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Br}$ und NH_3 .

$\text{H}_{17}\text{AsNCl}_2 \cdot \text{PtCl}_4$. In siedendem Wasser schwer lösliche Krystalle.

äthylhexäthylphospharsoniumbromid $\text{C}_{14}\text{H}_{34}\text{PAsBr}_2 = \text{C}_2\text{H}_5\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Br}_2$.
Bildung. Aus $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br} \cdot \text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Br}$ und $\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ (HOFMANN, *J. Spl.* 1, 306).
 $\text{H}_{34}\text{PAsCl}_2 \cdot \text{PtCl}_4$. Blassgelber Niederschlag, krystallisiert aus HCl in orangerothen, triklinen.
Die freie Base zerfällt beim Kochen mit Wasser nach der Gleichung:
 $\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_3(\text{HO})_2 = \text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 + \text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{OH}$.

XIII. Sauerstoffhaltige Basen $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{O}$ und $\text{C}_n\text{H}_{2n+4}\text{O}$.

Man kann sich diese Basen gebildet denken durch Vertretung einer HO-Gruppe in Glykolen, oder eines Wasserstoffatoms in den Alkoholen $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{O}$ durch NH_2 („Amidkohole“). Sie entstehen nämlich bei der Einwirkung von NH_3 auf Glykolechloride: $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})\text{CH}_2\text{Cl} + \text{NH}_3 = \text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})\text{CH}_2\text{NH}_2\text{HCl}$, oder bei der Einwirkung von NH_3 auf substituierte Basen: $2\text{C}_2\text{H}_5\text{J} \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2\text{OH} + \text{Ag}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{C}_2\text{H}_5(\text{OH})\text{N}(\text{CH}_3)_2$.

2AgJ . Ferner bei der direkten Addition von NH_3 an Alkylenoxyde: $\text{CH}_2 = \text{O} + \text{NH}_3 = \text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}_2\text{NH}_2$. Im letzteren Falle werden zugleich sekundäre $[\text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}_2\text{NH}_2]$ und tertiäre Basen $[\text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}_2]_n\text{N}$ gebildet. Alle diese Körper sind starke, giftige Basen. Der Wasserstoff der Amidgruppe kann durch Alkyle vertreten werden. Behandeln mit überschüssigem Jodwasserstoff wird die HO-Gruppe in den Basen Jod ausgetauscht: $\text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{OH} + 2\text{HJ} = \text{CH}_2\text{JCH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{J} + \text{H}_2\text{O}$.

Methylmethoxylumhydrat $\text{C}_2\text{H}_7\text{NO}_2 = \text{CH}_3(\text{OH})\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$.

Bildung. Durch anhaltendes Kochen von $\text{CH}_3\text{J} \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2\text{J}$ mit überschüssigem Silber-
HOFMANN, *J.* 1859, 377).

$\text{H}_2\text{O} \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}_2 \cdot \text{PtCl}_4$. Große Oktaeder.

$\text{H}_2\text{O} \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2\text{H} =$ Methylhydroxylamin. Siehe S. 167.

Ethoxylumhydrat $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2 = \text{CH}_3(\text{OH})\text{CH}_2\text{NH}_2$.

Bildung. Bei der Einwirkung von NH_3 auf Glykolechlorhydrin entstehen NH_4Cl , NH_3 und $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{NH}$. Bleibt Aethylenoxyd mit conc. NH_3 einige Zeit stehen, entstehen dieselben 2 Basen und noch die tertiäre $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{N}$. Man dampft in diesem Fall das Produkt auf dem Wasserbade ein, neutralisiert mit HCl und behandelt die Chloride mit absolutem Alkohol. Das Salz der tertiären Base bleibt ungelöst zurück. Aus dem filtrierten Filtrat fällt man mit PtCl_4 und wenig Aether zunächst das Doppel-
r sekundären Base, in rhombischen Prismen, und dann, durch mehr Aether, das Salz der primären Base, in Blättchen (WÜRTZ, *J.* 121, 226).

$\text{H}_2\text{O} \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2\text{HCl}$. Krystalle, schmelzen unter 100° . $\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2\text{HCl} \cdot \text{PtCl}_4$. Goldgelber, glänzende Blättchen.

Dimethyläthoxyliumhydrat (Sinkalin, Cholin, Bilineurin) $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NO}_2 = (\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{OH}$. *Vorkommen.* Im Fliegenschwamm (Agaricus Muscarius L.) neben Serotonin (HARNACK, *J.* 1876, 803). *Bildung.* Rhodan-sinapin (in den weißen Senf-
enthaltend) zerfällt beim Erhitzen mit Barytwasser in Sinapinsäure, Rhodanbaryum und
BARO, HIRSCHBRUNN, *J.* 84, 22; CLAUSS, KERSÉ, *Z.* 1868, 16). $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NO}_2$ (Sinapin-
O) $= \text{C}_5\text{H}_{11}\text{NO}_2 + \text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{O}_2 =$ Cholin entsteht beim Kochen von Galle (STRECKER,
J. 1857; DYBKOWSKY, *Z.* 1867, 384), Ochsenhirn (zersetztes Protogon, LIEBRECHT, *J.*
1867, 12) oder Eidotter (Leuthin, DIKONOW, *J.* 1868, 739) mit Baryt. Salzsäure

Cholin bildet sich aus Trimethylamin und Glykolchlorhydrin bei 100° (WÜRTZ, 6, 116). — Aethylenoxyd verbindet sich mit concentrirtem wässrigen Trimethylamin bei gewöhnlicher Temperatur zu Cholin (WÜRTZ, *A. Spl.* 6, 201). — *Darstellung.* Aus Eidotter. Man schüttelt Eidotter mit Aether aus und behandelt den Rückstand mit absolutem Alkohol bei 40—45°. Der ätherische und alkoholische Auszug werden abdestillirt und beide Rückstände eine Stunde lang mit Baryt gekocht. Man fällt den gelösten Baryt mit CO₂, dampft ein und extrahirt den Rückstand mit absolutem Alkohol aus und fällt den alkoholischen Auszug mit PtCl₄ (KONOW, *J.* 1867, 776). — Stark alkalisch reagirender Syrup. Seine Salze sind meist flüchtig. Eine concentrirte Cholinlösung zerfällt beim Kochen in Glykol und Trimethylamin (WÜRTZ). Beim Erhitzen von salzsaurem Cholin mit conc. HJ und Phosphor bei 120—150° entsteht die jodirte Base (C₂H₄J)N(CH₃)₃.J (BAEYER). Durch Oxydation zerfällt Cholin in Betaïn (Oxyneurin) über (LIEBREICH). Beim Behandeln mit conc. HNO₃ entsteht Muscarin (isomer mit Betaïn), mit verd. HNO₃ erhält man ein Nitroscholin, dessen Platinsalz (C₄H₁₀N₂O₃.Cl)₂.PtCl₄ + 2H₂O ist (SCHMIEDEBERG, HARNACK, *J.* 1867, 186). — (C₅H₁₄NO.Cl)₂.PtCl₄. Orangegelbe, rhombische Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser, schwerer löslich in Alkohol. — C₅H₁₄NO.Cl.AuCl₃. Gelbe Nadeln, in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslich.

Acetylcholinchlorid (C₂H₄.C₂H₃O₂).N(CH₃)₃.Cl. *Bildung.* Aus salzsaurem Cholin und Chloracetyl (BAEYER, *A.* 142, 325).

(C₂H₄.C₂H₃O₂).N(CH₃)₃.Cl.AuCl₃. Körner oder warzenförmig vereinigte Prismen. In Wasser schwerer löslich wie das Cholindoppelsalz.

Triäthyläthoxylumchlorid (C₂H₅O).N(C₂H₅)₃.Cl. *Bildung.* Aus Glykolchlorhydrin und Triäthylamin bei 100° (WÜRTZ, *A. Spl.* 6, 88). — Prismen, leicht löslich in Wasser. — C₈H₂₀NO.Cl.AuCl₃. Goldgelbe Blätter.

Isopropylenneurin C₆H₁₇NO₂ = CH₃.CH(OH).CH₂.N(CH₃)₃.OH. *Bildung.* Aus salzsaurem Isopropylchlorid mit 37 g Trimethylaminlösung (von 33%) (MORLEY, *B.* 13, 1805). — Dicker alkalischer Syrup. — C₆H₁₆NO.Cl. Aeusserst zerflüssliche Krystalle. — (C₆H₁₆NO.Cl)₂.PtCl₄. Federartige Blättchen (aus verdünntem Alkohol).

Diäthoxylamin C₄H₁₁NO₂ = OH.C₂H₅.O.C₂H₅.NH₂. Das Platindoppelsalz [(C₂H₅O)₂NH.HCl]₂.PtCl₄ bildet rhombische Tafeln (WÜRTZ).

Methyldiäthoxylamin C₅H₁₃NO₂ = OH.C₂H₅.O.C₂H₅.NH(CH₃). *Bildung.* Aus salzsaurem Methylamin entsteht beim Erhitzen von Glykolchlorhydrin C₂H₄Cl(OH) mit überschüssiger Methylaminlösung auf 100° (MORLEY, *B.* 13, 222).

C₅H₁₃NO₂.HCl. Syrup. — (C₅H₁₃NO₂.HCl)₂.PtCl₄. Orangerothe Prismen.

Dimethyldiäthoxylamin C₆H₁₅NO₂ = OH.C₂H₅.O.C₂H₅.N(CH₃)₂. *Bildung.* Aus salzsaurem Dimethylamin entsteht aus Glykolchlorhydrin und Dimethylaminlösung bei 100° (MORLEY, *B.* 13, 222). — C₆H₁₅NO₂.HCl. Dicker Syrup. — (C₆H₁₅NO₂.HCl)₂.PtCl₄. Kleine gelbe Krystalle.

Triäthoxylamin (C₂H₅O)₃N ist ein dicker, in Wasser leicht löslicher Syrup. Er wird durch Erhitzen mit Glykolchlorhydrin, so entsteht Tetraäthoxylamin (C₂H₅O)₄N(OH) ein Syrup, dessen Platinsalz [(C₂H₅O)₄NCl]₂.PtCl₄ in dunkelgelben Blättchen krystallisirt.

Triäthoxylamin vereinigt sich direkt mit Aethylenoxyd, besonders rasch beim Erhitzen. Es bilden sich Basen von immer schwächerem, positivem Charakter. Die sauren Salze sind zäh, in Alkohol löslich, ihre Platindoppelsalze trocknen zu gummiartigen Massen ein. WÜRTZ erhielt Salze von der Formel (5C₂H₅O.NH₂).PtCl₄ und (7C₂H₅O.NH₃HCl)₂.PtCl₄, offenbar Basen von Polyäthylalkoholen.

Aethylhydroxylamin C₂H₅.N(OH)H. Siehe S. 168.

3. Oxyisoamylamin (C₅H₁₀.OH).NH₂.

Bildung. Bei der Einwirkung von Ammoniak auf salzsauren Isoamylenglykol stehen zwei Basen C₅H₉.NH₂ und C₅H₁₁O.NH₂. Durch alkoholisches Platinchlorid zunächst die Valerylbase C₅H₉.NH₂ abgeschieden, später krystallisirt das Doppelbasensalz des Oxyisoamylamins in orangerothern Krystallen, die sich sehr leicht in Wasser und Alkohol lösen. — Die freie Base ist flüssig, stark alkalisch, löslich in Wasser. Siedepunkt 100° (WÜRTZ, *A. Spl.* 7, 89).

4. Diacetonalkamin C₆H₁₅NO. Siehe S. 244.

XIV. Sauerstoffhaltige Phosphorbasen $(C_nH_{2n+1}PO)$.

jetzt sind nur Alkylderivate dieser Basen bekannt. Sie entstehen aus den substituierten Phosphinen $(C_nH_{2n}Br)_3PR_3$ und Silberoxyd. $(C_nH_{2n}Br)_3PR_3 + Ag_2O + H_2O \rightarrow (C_nH_{2n}OH)_3P(O)R_3 + 2AgBr$.

oxyltriäthylphosphoniumhydrat $(CH_3O)_3P(C_2H_5)_3.OH$.

Jodid $CH_3O.P(C_2H_5)_3.J$ entsteht direkt bei der Einwirkung von Methylenjodür in ätherische Lösung von $P(C_2H_5)_3$, neben anderen Jodüren. Es ist in Wasser und äusserst löslich. Die freie Base ist stark kaustisch. Das Platindoppelsalz ist oktaëdrisch und löst sich ziemlich leicht in Wasser. -- Aus dem Jodid der Base $CH_3J.P(C_2H_5)_3.J$ entsteht durch Silberoxyd nur $CH_3J.P(C_2H_5)_3.OH$ (HOFMANN, 1840, 342).

ethyläthoxylphosphoniumhydrat $(C_2H_5O)_3P(CH_3)_3.OH$.

Bildung. Aus dem Bromid der gebromten Base $(C_2H_5Br)_3P(CH_3)_3$ und Ag_2O (v. S., A. Spl. 1, 286).

$PO.Cl)_3.PtCl_5$. Oktaëder, in Wasser äusserst leicht löslich.

äthyläthoxylphosphoniumhydrat $(C_2H_5O)_3P(C_2H_5)_3.OH$. *Bildung.* Aus $P(C_2H_5)_3$ und Ag_2O (HOFMANN, A. Spl. 1, 165). -- Die freie Base ist ein zerfließlicher Syrup, der beim Erhitzen zerfällt. $(C_2H_5O)_3P(C_2H_5)_3.OH \rightarrow P(C_2H_5)_3O + 3H_2O$. -- $C_8H_{20}PO.J$. Nadeln, in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich. -- $Cl)_3.PtCl_5$. Orange gelbe, reguläre Oktaëder, in heissem Wasser leicht löslich. -- $Cl)_3.AuCl_4$. Goldgelbe Nadeln, schwer löslich in siedendem Wasser. -- Das Chlorid beim Behandeln mit PBr_3 das Chlorid des Triäthylbromoäthylphosphoniums $(C_2H_5Br)_3P(C_2H_5)_3$.

XV. Einsäurige Polyamine.**Guanidin** $C_nH_{2n+3}N_3$.

Guanidin $CH_2N_3 = NH:(NH)_2$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Salzsäure oder saurem Kali auf Guanin (STRECKER, A. 118, 159). $C_4H_5N_3O + H_2O + O_2 \rightarrow 2NH_3 + CO_2 + C_2H_5N_3O_2$ (Parabansäure). Aus Biuret und Salzsäuregas bei 160° (FINCKH, A. 124, 332). $C_4H_5N_3O_2 = CH_2N_3 + CO_2$. Aus Chlorpikrin und chem. Ammoniak bei 100° (HOFMANN, B. 1, 145). $C_2NO_2.Cl + 7NH_3 = CH_2N_3.Cl + NH_4.NO_2$. -- Aus Orthokohlensäureäther und wässrigem Ammoniak bei 100° (HOFMANN, A. 139, 111). $C_2(OC_2H_5)_4 + 3NH_3 = CH_2N_3 + 4C_2H_5O$. Aus $COCl_2$, Ammoniak, neben Harnstoff, Melanurensäure und Cyanursäure (BOUCHARDAT, Z. 1840, 146, 259). $NH_4Cl + CN.NH_2 = NH.C(NH_2)_2.HCl$. Aus Jodeyan und alkoh. Ammoniak bei 100° (BANNOW, B. 4, 161; vgl. OSSIKOWSKY, Bl. 18, 161). Aus Silber und NH_3 , neben Harnstoff. -- Beim Erhitzen von Rhodanammonium bei 200° entsteht Rhodanguanidin (DELITSCH, J. pr. [2] 9, 2; VOLHARD, J. pr. [2] 2, 2). $2NH_4.CNS = CH_2N_3.CNHS + H_2S$. -- Entsteht in sehr kleiner Menge bei der Einwirkung von Eiweiss durch $KMnO_4$ (F. LOSSEN, A. 201, 369). *Darstellung.* Trocknes Rhodanammonium wird in einer Retorte mit Thermometer 20 Stunden lang auf 180 - 190° erhitzt, man zieht die Schmelze mit Wasser aus und reinigt das auskrystallisierende Rhodansalz durch Umkrystallisiren aus Wasser oder Alkohol. 100 Thle. desselben in möglichst Wasser gelöst, werden mit 58 Thln. reinem Kaliumcarbonat versetzt, die Lösung gerührt und der Rückstand mit 200 Thln. Weingeist gekocht. Es bleibt kohlensaures Ammonium zurück, das man aus Wasser umkrystallisirt (VOLHARD).

Es ist eine kausische, krystallinische Masse. Zieht CO_2 aus der Luft an. Zerfließlich. Beim Kochen mit Barytwasser in NH_3 und Harnstoff. $CH_2N_3 + H_2O = NH_3 + CO_2$ (BAUMANN, B. 6, 1376); beim Kochen mit concentrirten Säuren oder Alkalien nur NH_3 und CO_2 auf. -- Eine concentrirte heisse Lösung von Guanidin zerfällt beim Erhitzen mit Phenol in CO_2 , NH_3 und Melamin $C_3H_6N_6$ (NENCKI).

Erhitzen der fettsauren Salze des Guanidins entstehen Guanamine. -- Guanidin verbindet sich mit Cyanamid zu Diguanid (siehe Cyanamid). Beim Zusammenkochen von Guanincarbonat mit Harnstoff wird Guanidecarbamid (Dicyandiamidin) gebildet.

Verhalten von Guanidinsalzen gegen Jod: RECHENBERG, B. 11, 870. -- Guanid. Acetaldehyd: SCHIFF, B. 11, 834.

Darstellung. STRECKER, A. 118, 160; DELITSCH, J. pr. [2] 9, 5. -- Darstellung von Guanidin aus Guanidinderhodanid: JOUSSELIN, Bl. 34, 497. -- $CH_2N_3.HCl$. Krystallisirt

regulär (D.); leicht löslich in Alkohol und Aetheralkohol. — $\text{CH}_5\text{N}_3\cdot\text{HCl}\cdot 2\text{HgCl}_2$ (BYK, [2] 20, 333). — $(\text{CH}_5\text{N}_3\cdot\text{HCl})_2\cdot\text{PtCl}_4$. Gelbe Nadeln oder Säulen; leicht löslich in V, sehr wenig in absolutem Alkohol (S.). — $\text{CH}_5\text{N}_3\cdot\text{HCl}\cdot\text{AuCl}_3$. Tiefgelbe, lange Nadeln; löslich in Wasser (charakteristisches Salz) (HOFMANN, *B.* 1, 146). — $\text{CH}_5\text{N}_3\cdot\text{HBr}\cdot\text{Br}_2$; — $(\text{HJ}\cdot\text{J}_2)$ (KAMENSKY, *B.* 11, 619 u. 1600). — $\text{CH}_5\text{N}_3\cdot\text{HNO}_3$. Große Blätter; schmilzt setzt. Schwer löslich in kaltem Wasser (HOFMANN). — $\text{CH}_5\text{N}_3\cdot\text{AgNO}_3$. Nadeln (HOFMANN). Das Sulfat krystallisirt regulär (BODEWIG, *J.* 1876, 763); es ist sehr leicht löslich in V, unlöslich in Alkohol. — Das Chromat krystallisirt sehr schön (D.). — $(\text{CH}_5\text{N}_3)_2\cdot\text{H}_2\text{CO}_3$. Dratoktaëder oder tetragonale Säulen (BODEWIG); leicht löslich in Wasser, unlöslich in A spec. Gew. = 1,238—1,251 (SCHRÖDER, *B.* 13, 1072). — Rhodanat $\text{CH}_5\text{N}_3\cdot\text{CNSH}$ steht auch aus Cyanamid und Rhodanammonium bei 100° (VOLHARD). Große Blätter, löslich in Wasser und Alkohol. Schmelzp.: 118°. Eine direkte Entziehung von Schwefel aus Rhodanguanidin gelingt nicht. Schmilzt man dieses Salz mit Blei, so entsteht Cyanmel (S. 405). — Das Laktat krystallisirt rhombisch (BODEWIG). — Dioxalat $\text{CH}_5\text{N}_3\cdot 2\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$. Krystalle, schwer löslich in kaltem Wasser (S.).

Glycin-Guanidincarbonat $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2\cdot(\text{CH}_5\text{N}_3)_2\cdot\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$. *Bildung.* Bei direktem Zusammenbringen der Bestandtheile (NENCKI, SIEBER, *J. pr.* [2] 17, 4). Rhombische Tafeln.

Salzsaures Guanidin-Sarkosin $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2\cdot\text{CH}_5\text{N}_3\cdot\text{HCl}$. *Bildung.* Man erhitzt Sarkosin mit salzsaurem Guanidin und krystallisirt die Schmelze aus Alkohol um (HOFMANN, *B.* 7, 1151). — Krystalltafeln, in heissem Alkohol leicht löslich. Beim Verdünnen mit HCl und PtCl_4 tritt Spaltung in Sarkosin und Guanidin ein. Ebenso beim Erhitzen mit HgO .

Chlorguanidin CH_4ClN_3 . *Bildung.* Guanidincarbonat wird in wenig überschüssigem Eisessig gelöst und Bleichkalklösung zugegeben, bis eine dunkle Rothfärbung tritt (KAMENSKY, *B.* 11, 1602). — Bläsgelbes Krystallpulver. Verpufft im Capillarrohr bei etwa 150°. Löslich in Wasser und in heissem Benzol, unlöslich in Ligroin.

Bromguanidin CH_4BrN_3 . *Bildung.* Beim Zusammenbringen gleicher Mengen Guanidincarbonat und Brom (KAMENSKI, *B.* 11, 1600). — Gelbe Nadeln. Löslich in Alkohol und heissem Benzol, schwer in kaltem Wasser und Aether. Unlöslich in Ligroin. Verpufft im Capillarrohr bei etwa 110° ohne zu schmelzen. Zersetzt sich allmählich in der Luft. — Bringt man 3 Mol. Brom mit 1 Mol. Guanidincarbonat zusammen, so scheidet sich ein schweres, braunrothes Oel nieder, das von der Flüssigkeit getrennt, zu großen, orangefarbenen Prismen $\text{CH}_5\text{N}_3\cdot\text{HBr}\cdot\text{Br}_2$ erstarrt.

Nitrosoguanidin $\text{CH}_4(\text{NO})\text{N}_3 = \text{N}(\text{NO})\cdot\text{C}(\text{NH}_2)_2$. *Bildung.* Man vertheilt Guanitrat in rother, rauchender Salpetersäure, leitet Stickoxyd ein und fällt nach 24 Stunden mit Wasser (JOUSSELIN, *J.* 1877, 352; *Bl.* 34, 496). — Nadeln (aus Wasser). Löslich in kaltem Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Verliert bei 200° Ammoniak. Leicht löslich in Kalilauge; beim Kochen damit entweicht NH_3 . — Verhalten mit PtCl_4 (RECHENBERG, *B.* 11, 871).

$\text{CH}_4\text{N}_4\text{O}\cdot\text{HNO}_3$. Blättchen. — Nitrosoguanidin verbindet sich auch mit HCl, wird aber von Schwefelsäure zersetzt.

Verbindung $\text{CH}_3\text{N}_3\text{O}$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Nitrosoguanidin mit Wasser und (durch Wasserstoff reducirtem) Eisenpulver auf 40°. Hierbei tritt zuerst eine Purpurfärbung ein, die nach einiger Zeit verschwindet, indem gleichzeitig NH_3 entweicht (JOUSSELIN, *Bl.* 34, 497). $\text{CH}_4\text{N}_4\text{O} + \text{H}_2 = \text{CH}_3\text{N}_3\text{O} + \text{NH}_3$. — Gelbe mikroskopische Krystalle. Sehr unbeständig. Zersetzt sich langsam bei gewöhnlicher Temperatur. Explodirt bei 100°.

Oxyguanidin $\text{CH}_5\text{N}_3\text{O}$. *Bildung.* Beim Erhitzen von salzsaurem Hydronitril mit Cyanamid und absolutem Alkohol auf dem Wasserbade. $\text{CN}\cdot\text{NH}_2 + \text{NH}_2\text{CN} = \text{CH}_5\text{N}_3\text{O}\cdot\text{HCl}$ (PRÄTORIUS, *J. pr.* [2] 21, 132). — $(\text{CH}_5\text{N}_3\text{O}\cdot\text{HCl})_2\cdot\text{PtCl}_4$. Rul-Prismen, sehr zersetzbar. Stößt an feuchter Luft NO_2 aus. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aether.

Methylguanidin (Methyluramin) $\text{C}_2\text{H}_7\text{N}_3 = \text{NH}\cdot\text{C}(\text{NH}_2)\cdot\text{NH}(\text{CH}_3)$. *Bildung.* Beim Kochen einer Kreatinlösung mit HgO oder mit PbO_2 und verdünnter Schwefelsäure (DESSAIGNES, *A.* 92, 407; 97, 340). — Aus Kreatinin und KMnO_4 (NEUBAUER, *B.* 46). — Aus salzsaurem Methylamin und Cyanamid in alkoholischer Lösung (ERLENMEYER, *B.* 3, 896). — Aus Methylecyanamid, NH_4Cl und Alkohol (TAWIL, *B.* 5, 477). — *Darstellung.* Man erhitzt gleiche Moleküle salzsaures Methylamin und Cyanamid in alkoholischer Lösung auf 60—70°. Aus der filtrirten Lösung wird durch PtCl_4 das Methylamin entfernt, die Lösung über H_2SO_4 verdunstet und aus dem Rückstande durch starkem Alkohol Methylguanidin extrahirt (TATARINOW, *J.* 1879, 333).

ikalische, zerfließliche Krystallmasse. Entwickelt beim Erhitzen mit Kali. Iethylamin. $(C_2H_5N_2HCl)_2PtCl_6$. Monokline Krystalle HARSHOFFER, *J.* 1878, 106. Wasser von 18–19° Fsch 14.3 Thle. Salz TATARINOW, $C_2H_5N_2HClAuCl_4$. Krystalle HARSHOFFER. Leicht löslich in Aether, schwerer in Wasser und Alkohol. $(C_2H_5N_2HCl)_2PtCl_6$. Oxalat $(C_2H_5N_2)_2(C_2H_2O_4) \cdot 2H_2O$. Krystalle, leicht löslich

ylguanidin $C_2H_5N_2$ $NH:CNH_2NaCH_3$. *Bildung.* Aus salzsaurem in und Cyanamid bei 105–110° (TATARINOW, *J.* 1878, 106). $(C_2H_5N_2HCl)_2$. t löslich.

ylguanidin $C_2H_5N_2$ $Na(C_2H_5)(CN.C_2H_5H)$. *Bildung.* Beim Kochen thylamin versetzten alkoholischen Lösung von Diäthylthiocarbamid mit HgO *J.* 2, 601. $CS_2N(C_2H_5)_2 + NC(C_2H_5)_2 + HgO \rightarrow CH_3C(C_2H_5)_2N_2 + HgS$ ische Base (oder eine isomere?) entsteht beim Erhitzen von Cyanursäure mit Natriumalkoholat (HORMANN, *J.* 1861, 516). $(CNOC_2H_5)_3 + 4NaOH \rightarrow 3Na_2CO_3 + H_2O$. Entsteht auch aus Chlorpikrin und Aethylamin?

kalische Flüssigkeit; zieht CO_2 an. $(C_2H_5N_2HCl)_2PtCl_6$. Krystallplatten; in Wasser, weniger in Alkohol.

äthylguanidin aus Cyanuräther zerfällt bei der Destillation in Diäthylharäthylamin. $CH_3(C_2H_5)_2N_2 + H_2O \rightarrow CO.N(C_2H_5)_2 + C_2H_5NH_2$.

id $C_2H_5N_2$. Siehe Cyanamid.

yamin $C_2H_5N_2SO_3$ $NH:CNH_2NH.CH_2CH_2SO_3H$. *Bildung.* Bei: Eräleuter Mengen Taurin und Cyanamid mit einer zur Lösung ungenügenden er auf 110–120° (DITTRICH, *J. pr.* [2] 18, 76). $CN.NH_2 + C_2H_5N_2SO_3$.

Kleine, hexagonale Prismen. Schmelzpt.: 224–226°. Leicht löslich in slich in Alkohol und Aether.

taurocyamin $C_2H_5N_2SO_3 + H_2O$ $NH:CNH_2(NaCH_2CH_2CH_2SO_3H)$ aus Methyltaurin, Cyanamid und Wasser bei 110–120° (DITTRICH). Monon. Bräunt sich bei 285° ohne zu schmelzen. Schwer löslich in kaltem Wasser.

clamidin $C_2H_5N_2O$. *Bildung.* Beim Schmelzen von Rhodanzen, niden m, r besser mit fein vertheiltem Blei erhalten durch Glühen von PbO im Wasser. (BYK, *J. pr.* [2] 20, 310). $6C_2H_5N(CNSH)_2 + 5Pb + O \rightarrow C_2H_5N_2O + 3NS_2 + 6CNH_2 + 6NH_3$. *Darstellung.* Man trägt fein vertheiltes Blei in 2 thediazonidien ein, zieht die Schmelze mit kochendem Wasser aus, lässt erkalten, bedeckt ab und verdunstet zur Trockne. Den Rückstand wäscht man mit kaltem krystallisiert ihn aus Wasser um.

pulver. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem, sehr wenig in ersetzt sich bei etwa 250° ohne zu schmelzen. Giebt beim Behandeln mit sung HCl und Melamin. $C_2H_5N_2O = 2C_2H_5N_2 + CNH_2 + H_2O$. Dasselbe folgt beim Erwärmen mit Salzsäure oder Schwefelsäure, während beim concentrirter Salpetersäure Blausäure und Ammelin $C_2H_5N_2O$ auftreten. Mit Cyanamelamidin einen Niederschlag von Ammelinsäure $C_2H_5N_2O.AgOH$, reifindurat gelöst bleibt.

rengigsäure (Glykocyamin) $C_2H_5N_2O$ $NH:CNH_2NH.CH_2CO_2H$. eine wässrige, mit etwas NH_3 versetzte, Lösung von Cyanamid und Glycin bleibt stehen (STRECKER, *J.* 1861, 530). Beim Erhitzen von Glycin mit kohlensau- $2C_2H_5NO_2 + (C_2H_5N_2CO_2) = 2C_2H_5N_2O + NH_2CO_2(NH_2K)$. SIEBER, 1877. Krystalle, löslich in 126 Thln. kaltem Wasser (St.), in 227 Thln. 14.5 (N., 8.), löslicher in heißem, unlöslich in Alkohol. $C_2H_5N_2O.HCl$.

Prismen. Zerfällt bei 160° in H_2O und salzsaures Glykocyamidin $C_2H_5N_2O.HCl$. $(C_2H_5N_2O.HCl)_2PtCl_6 \cdot 3H_2O$.

PbO . Hellblauer Niederschlag.

ramidin $C_2H_5N_2O$ $NH:CNH_2NH.CH_2CO_2$. *Bildung.* Siehe Glykocyamin.

Base wird aus dem salzsauren Salz durch Kochen mit $PbOH_2$ erhalten, ist in Blättchen, löst sich leicht in Wasser, reagirt alkalisch und bildet mit schwerlösliche, nadelartige Verbindung (STRECKER).

HCl . Leicht löslich in H_2O . $(C_2H_5N_2O.HCl)_2PtCl_6 \cdot 2H_2O$. Nadeln.

guanidine, sigsäure (Kreatin) $C_2H_5N_2O.H_2O$ $NH:CNH_2(NaCH_2CH_2CO_2H)$. *Vorkommen.* Im Muskelsafte der Säugethiere, Vögel, Amphibien, Fische (in 0.070% Hühnerfleisch 0.35% Kreatin). (LIEBIG, *J.* 62, 282; vgl. 63, 100; SCHLOSSBERGER, *J.* 66, 80; PRICE, *J.* 76, 382.) Im Blut (Vogel

Im Gehirn der Taube und des Hundes (STÄDELER), sehr wenig im Gehirn des Men und nicht in dem des Ochsen (MÜLLER, A. 103, 342). Verbreitung des Kreatins (tinins und Harnstoffs) im Organismus der Thiere: VOIT, J. 1867, 791. — *Bildung.* gesättigte Lösung von Sarkosin wird mit Cyanamid und einigen Tropfen NH_3 v und in der Kälte sich selbst überlassen (STRECKER, J. 1868, 686); man erhitzt Sar Cyanamid und Alkohol auf 100° (VOLHARD, Z. 1869, 318). — *Darstellung.* 1 Thl. F extrakt wird (in Portionen zu 40 g) in 20 Thln. Wasser gelöst, mit Bleiessig in geringem schuss gefällt, das Filtrat mit H_2S entbleit und bis auf 1 Thl. abgedampft (MULDER, MOTT Z. 1869, 341). Man wäscht die erhaltenen Krystalle mit Weingeist von 88% und rein durch Umkrystallisiren aus Wasser.

Monokline Prismen, verlieren bei 100° das Krystallwasser. Löslich in 74,4 Wasser bei 18° , in 9410 Thln. kaltem absolutem Alkohol (LIEBIG). Zerfällt beim E mit Baryt in Sarkosin, Harnstoff und Methylhydantoïn $\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2$ (NEUBAUER, A. 294). Beim Erhitzen mit Natronkalk entweichen Ammoniak und Methylamin. — Z beim Kochen mit HgO und H_2O in Oxalsäure und Methylguanidin. — Entwicke wässriger salpetriger Säure (Wasser und rothe Salpetersäure) genau $1\frac{1}{2}$ Atom Sti (HEINRICH, in *Sachsse*, Phytochem. Untersuch. Leipzig 1880, S. 107). — Beim Erhitz Mineralsäuren geht das Kreatin in Kreatinin über. Ebenso wirkt Chlorzinklösung SAIGNES, J. 1857, 544). Auch bei 3—4tägigem Erhitzen mit Wasser im Rohr au erfolgt fast völlige Umwandlung in Kreatinin (NEUBAUER, Fr. 2, 33).

Reaktionen auf Kreatin mit AgNO_3 oder HgCl_2 und KHO: ENGEL, J. 187

$\text{C}_4\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_2 \cdot \text{ZnCl}_2$. Krystalle. Zerfällt beim Lösen in heißem Wasser in Kreatin und (NEUBAUER, A. 137, 300). — $\text{C}_4\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_2 \cdot \text{CdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. *Darstellung.* Kreatin wird i concentrirte, auf 50° erwärmte Lösung von reinem CdCl_2 eingetragen (NEUBAUER). — Große talle. Leicht löslich in heißem Wasser, dabei in seine Bestandtheile zerfallend. — $\text{Hg} \cdot \text{C}_4\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_2$ *Darstellung.* Aus Kreatin, Kalilauge und HgCl_2 bei $0-5^\circ$. Leicht reducirbarer Niede (ENGEL, B. 8, 546). — Die Verbindungen des Kreatins mit Säuren werden durch Ver bei 30° erhalten (DESSAIGNES, A. 92, 409). — $\text{HNO}_3 \cdot \text{C}_4\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_2$. Dicke Prismen. Salze $\text{C}_4\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_2 \cdot \text{HCl}$ und $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{C}_4\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_2)_2$ krystallisiren in Prismen und sind leichter als das Nitrat.

Kreatinin $\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_3\text{O} = \text{NH} : \text{C} \begin{array}{l} \text{NH} - \text{CO} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \end{array}$. Vorkommen. Normal im Mei

harn. (In 24 Stunden werden etwa 1,12 g abgeschieden, NEUBAUER, A. 119, 3; Hundeharn bei magerer Kost (täglich) 0,5 g, bei starker Fleischfütterung 4,9 g (V. 1867, 792). Findet sich nicht im Fleisch. — *Bildung.* Aus Kreatin beim Beh mit Mineralsäuren. — *Darstellung.* Aus Harn. 1. Harn wird rasch auf $\frac{1}{10}$ Vol dampft, dann mit CaCl_2 und Aetzkalk gefällt, nach 24 Stunden filtrirt und bei gelinder verdunstet, zur Abscheidung des Kochsalzes. Die Mutterlauge versetzt man mit $\frac{1}{50}$ Vol concentrirter säurefreier Chlorzinklösung, filtrirt nach 3—4 Wochen und digerirt d Wasser gewaschenen Niederschlag mit $\text{Pb}(\text{HO})_2$. Das Filtrat wird verdunstet und das K vom gebildeten Kreatin durch Auskochen mit Alkohol getrennt (NEUBAUER). — 2. I $\frac{1}{4}$ Vol. verdampfte Harn wird nach dem Erkalten filtrirt, mit Bleizucker gefällt, das durch Soda oder H_2S entbleit und die vom Bleiniederschlage getrennte Flüssigkeit mit säure (resp. Soda) neutralisirt und mit concentrirter Sublimatlösung gefällt. Den Niede zerlegt man, unter Wasser, mit H_2S , entfärbt die Flüssigkeit mit Thierkohle und ver Das auskrystallisirende salzsaure Kreatinin wird aus starkem Alkohol umkrystallisirt (M. 159, 279). — Aus Kreatin. Man verdampft die Lösung von 1 Thle. Kreatin in 1 Tl triolöl und 3 Thln. H_2O auf dem Wasserbade und kocht den Rückstand mit H_2O und (LIEBIG).

Quantitative Bestimmung im Harn: NEUBAUER, A. 119, 35.

Monokline Säulen, löslich in 11,5 Thln. Wasser bei 16° , viel leichter in heißem. in 102 Thln. absolutem Alkohol bei 16° (LIEBIG). Reagirt schwach alkalisch (E. SALK H. 4, 133). Verbindet sich mit Säuren und Salzen. Geht bei längerem Steh NH_3 (DESSAIGNES) oder Kalkmilch (LIEBIG, A. 108, 355) in Kreatin über. Zerfä. Erhitzen mit Barytwasser im Rohr auf 100° in Ammoniak und Methylhydantoïn $\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2$ (NEUBAUER, A. 137, 289). Verhält sich gegen HgO wie Kreatin. Wird von Chau lösung zu Oxalsäure und Methylguanidin oxydirt.

Reaktionen auf Kreatinin. 1. Eine verdünnte wässrige Kreatininlösung mit Soda übersättigt, Seignettesalz und wenig Kupfervitriol zugegeben und auf erwärmt. Beim Erkalten scheiden sich weiße Flecke von Kreatininkupferoxyd. Reducirende Substanzen (Glukose) befördern die Abscheidung des Niederschlags (M. Fr. 17, 134). — 2. Beim Versetzen einer Kreatininlösung mit sehr verdünnter prussidnatriumlösung und dann mit wenig verdünnter Natronlauge tritt eine ruh

ein empfindlich (WEYL, *B.* 11, 2175). Die Lösung wird bald gelb; säuert man mit Essigsäure an und erhitzt, so wird sie grünlich und zuletzt dauernd blau (OWSKI, *H.* 1, 133).

Le: LIEBIG, *J.* 62, 308; NEUBAUER, *J.* 119, 42; 120, 262. — $C_4H_7N_3O.HCl$. Säulen, nicht löslich in Wasser, etwas schwieriger in Alkohol. — $(C_4H_7N_3O)_2.ZnCl_2$ (HEISTZ, *J.* 88, 1). Feine Nadeln oder monokline Säulen. Löslich in 53,8 Thln. Wasser bei 15° 7,74 Thln. bei 100° (LORNE, *J.* 1861, 788); löslich in 5743 Thln. Alkohol von 87° „ 21,7 Thln. Alkohol von 90° „ bei 15–20° (NEUBAUER). Löst sich leicht in Salzsäure. r-Lösung krystallisiert $(C_4H_7N_3O.HCl)_2.ZnCl_2$. Große Krystalle. In Wasser und Alkohol nicht löslich. Natriumacetat fällt aus ihrer Lösung wieder $(C_4H_7N_3O)_2.ZnCl_2$ (N.).

$(C_4H_7N_3O)_2.CdCl_2$. Säulen, etwas löslicher als die Zinkverbindung (N.). — $(C_4H_7N_3O.HCl)_2.PtCl_4$. feine Säulen; leicht löslich in Wasser, schwieriger in Alkohol (L.). — $C_4H_7N_3O.HJ$. Krystalle; ungemein leicht löslich in Wasser und Alkohol (N.). — $C_4H_7N_3O_2.HgO$. Krystallinischer Niederschlag aus concentrirter Kreatininlösung und conc. $Hg(NO_3)_2$, sich in kaltem, leicht in heißem Wasser. Daraus in Nadeln krystallisirend. (N.).

$AgNO_3$. Kugel- und warzentörmige Nadelaggregare (N.). — $C_4H_7N_3O_2.H_2SO_4$. Krystallus Weingeist in quadratischen Tafeln (L.).

nyl kreatinin $C_6H_{11}N_3O = C_4H_9(C_2H_4N_2O)$. *Bildung.* 4 g C_2H_5J , 5,5 g Kreatin, 5 g absoluter Alkohol werden einige Stunden auf 100° erhitzt. Die abgeschiedenen Krystalle $C_6H_{11}N_3O.J$ werden mit Aetherweingeist und zuletzt mit Aether gelöst. Gelöst bleibt Jodwasserstoffkreatinin (NEUBAUER, *J.* 119, 50; 120, 257).

α-Aethylkreatinin $C_6H_{11}N_3O = C_4H_9(C_2H_4N_2O)$, aus dem Jodür und Ag_2O bereitet, fällt aus absolutem Alkohol in Nadeln, welche bei 100° H_2O verlieren. Löst sich erst leicht in absolutem Alkohol, nicht in Aether. Geht beim Erhitzen mit C_2H_5J wieder in das Jodür $C_6H_{11}N_3O.J$ über.

$N.O.Cl$. Nadeln; ungemein löslich in Alkohol und H_2O , nicht in Aether.

$(C_6H_{11}N_3O)_2.PtCl_4$. Säulen; in Wasser sehr leicht löslich. — $C_6H_{11}N_3O.J$. Lange Nadeln; leicht löslich in Wasser und Alkohol, nicht in Aether.

rosokreatinin (?) $C_4H_7N_3O$, (oder $C_4H_7N_3O_2$). *Bildung.* Entsteht in zwei Formen beim Sättigen einer concentrirten wässrigen Kreatininlösung mit salpetersaurer (DESSAIGNES, *J.* 97, 341; MÄRCKER, *J.* 133, 305). Durch NH_3 wird aus der Einwirkung die α-Base gefällt. Das Filtrat giebt nach dem Eindampfen $C_4H_7N_3O$, welche man aus siedendem, verdünntem Alkohol umkrystallisiert.

α-rosokreatinin. Krystallpulver.; in kaltem Wasser sehr schwer löslich und schwer in kaltem Alkohol. Schmilzt unter Zersetzung bei 210°. Aus der gegebenen Masse zieht HCl eine einsäurige Base $C_4H_7N_3O$ (?) aus. Zerfällt beim Erhitzen mit Salzsäure auf 100° in NH_4Cl , Oxalsäure und Methylparabansäure, $C_4H_7N_3O_2.2NH_3 = C_4H_7N_3O$. Mit Brom entsteht ein indifferenten Körper $C_4H_7BrN_3O$ (?) in Nadeln krystallisiert und leicht löslich in Wasser ist. Durch Erhitzen von α-kreatinin mit C_2H_5J auf 100° und Behandeln des krystallisirten Produktes mit $NaOH$ einmal äußerst leicht lösliche Nadeln einer Base $C_4H_7NO_2$ erhalten, die schmelzen (M.).

$N.O.HCl$. Säulen oder Blättchen, ziemlich löslich in kaltem Wasser, ziemlich schwer in Alkohol. — $(C_4H_7N_3O)_2.HCl.PtCl_4$. Große, ziemlich lösliche Krystalle. D.: konnte nicht erhalten werden. — $C_4H_7N_3O.HNO_3$. Große rhombische Tafeln, in Wasser etwas schwerer als das salzsaure Salz; fast unlöslich in Alkohol oder Aether.

β-rosokreatinin. Kugelförmige Warzen, in Wasser und nicht zu starkem Alkohol leicht löslich. Schmilzt unzersetzt bei 195°.

$N.O.HCl$. Blättchen, in kaltem Wasser sehr leicht löslich, etwas schwerer in Alkohol. $N.O.HCl.PtCl_4$. Gelbe Blättchen, in Wasser und Weingeist löslich, nicht in Aether.

anidinpropionsäure (Alakreatin) $C_4H_7N_3O = NH_2C(NH_2)NHCH_2CH_2COOH$. *Bildung.* Concentrirte wässrige Lösungen von Cyanamid und überschüssigem NH_3 (wenig NH_3 versetzt) werden sich selbst überlassen (BATMANN, *J.* 167, 84; OWISKY, *B.* 6, 135). Kleine prismatische Krystalle. Löslich in 12 Thln. H_2O , kaum löslich in kaltem Alkohol. Geht bei 180° in Alakreatinin über. Zerfällt beim mit Baryt in Harnstoff resp. CO_2 und NH_3 und Alanin. Quecksilberoxyd zu Guanidin (BATMANN, *B.* 6, 1372).

Alakreatinin $C_4H_7N_3O = H_2O$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Alakreatin auf 180° besser durch Kochen mit verd. H_2SO_4 (BATMANN). Krystallisiert aus Wasser. Prismen, aus Alkohol in kleinen, rhomboëdrischen Krystallen, die wasserfrei. Wasser viel leichter löslich als Alakreatin; ziemlich leicht löslich in Alkohol.

$N.O.ZnCl_2$. Schuppenchen; löslich in 23 Thln. Wasser bei 20°; fast gar nicht in Alkohol.

β -Guanidinpropionsäure $\text{NH}:\text{C}(\text{NH}_2).\text{NH}.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{CO}_2\text{H}$. *Bildung.* Aus β -Apropionsäure, Cyanamid und wenig NH_3 (MULDER, B. 8, 1266). — Krystalle. Zerstört bei $205-210^\circ$ in Guanidin und Propionsäure (?). — $\text{C}_4\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_2.\text{HCl}$. Sehr hygroscopische Nadeln, die sich oberhalb 140° zersetzen (MULDER, B. 9, 1905).

Homokreatin $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_2 = \text{NH}:\text{C}(\text{NH}_2).\text{N}(\text{CH}_3).\text{CH}(\text{CH}_3).\text{CO}_2\text{H}$. *Bildung.* α -Methylamidopropionsäure, Cyanamid und wenig NH_3 (LINDENBERG, J. p. [2] 12, 2). Monokline, rhombische Prismen. In kaltem Wasser und Alkohol schwer löslich. — salzsaure Salz krystallisirt in Nadeln, das Platindoppelsalz in Oktaëdern.

Glykolylmethylguanidin $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen einer wässrigen Lösung von chloressigsaurem Methylguanidin auf 120° (HUPPERT, B. 4, 879). Man versetzt das Produkt mit $\text{Pb}(\text{OH})_2$ und entfernt das gelöste Blei mit H_2S . — Rhombische Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser. Reagirt neutral. — Verbindet sich mit gasförmigem HCl zu $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_2.\text{HCl}$. Diese Verbindung verliert beim Erhitzen im HCl -Strom auf 100° $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. — $(\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_2.\text{HCl})_2.\text{PtCl}_4$. Orangegelbe Prismen. — $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_2$. Schwer löslich.

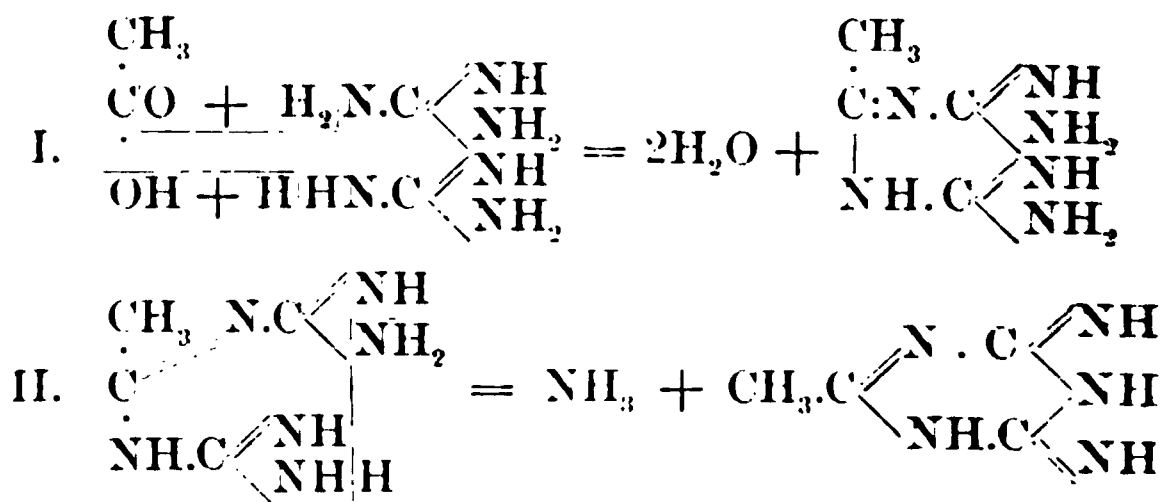
Tauroglykocyamin $\text{C}_3\text{H}_9\text{N}_3\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{NH}:\text{C}(\text{NH}_2).\text{NH}.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{SO}_3\text{H}$. *Bildung.* Bei 5–6tägigem Erhitzen von Taurin mit Cyanamid und Wasser auf 100° (ENGEL, B. 8, 1597). — Krystallisirt aus heißen Lösungen wasserfrei, bei freiwilliger Verdunstung in Blättchen mit $1\text{H}_2\text{O}$. Schmelzp.: gegen 260° . 1 Thl. löst sich in 25,4 Thl. Wasser von 21° . Unlöslich in Alkohol und Aether. Wird von Kalilauge in CO_2 und Taurin zerlegt. Verbindet sich mit Silber- und Quecksilberoxyd.

Fulmitri- und Tetraguanurat. Siehe S. 288.

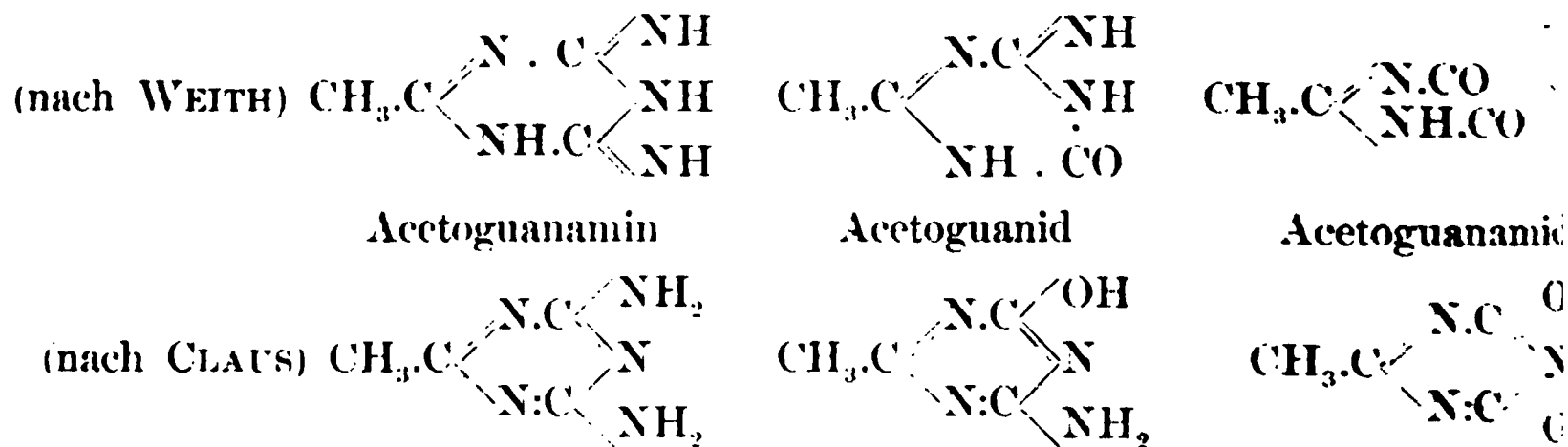
2. Guanamine $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}\text{N}_5$.

Beim Erhitzen der fettsauren Salze des Guanidins auf $220-230^\circ$ tritt eine Zersetzung ein, nach der Gleichung: $3\text{CH}_3\text{N}_3 + \text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2 = \text{CO}_2 + 4\text{NH}_3 + \text{C}_2\text{H}_3\text{N}_5(\text{C}_n\text{H}_{2n-1})$. $3\text{CH}_3\text{N}_3.\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2 = \text{C}_2\text{H}_3\text{N}_5(\text{C}_n\text{H}_{2n-1}) + \text{CO}_2 + 2\text{NH}_3 + 2(\text{C}_n\text{H}_{2n-1}\text{N}_3.\text{NH}_3)$ (NENCKI) entstehen Guanamine, krystallisirte einsäurige Basen, wenig löslich in kaltem Wasser, die beim Kochen mit Kalilauge in Ammoniak und Guanide $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}\text{N}_4\text{O} (= \text{C}_n\text{H}_{2n-1} + \text{H}_2\text{O} - \text{NH}_3)$ und beim Erwärmen mit conc. H_2SO_4 auf 150° in Ammoniak und Guanamide $\text{C}_n\text{H}_{2n-3}\text{N}_3\text{O}_2$ zerfallen. $(\text{C}_n\text{H}_{2n-1}\text{N}_3 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{NH}_3 + \text{C}_n\text{H}_{2n-3}\text{N}_3\text{O}_2)$. Die Guanamide geben bei der Oxydation mit Salpetersäure Cyanursäure. — Chlor substituiert die Guanamine ein.

WEITH (B. 9, 458) betrachtet die Guanamine als Analoge der Amidine, und ihre Bildung (z. B. jene des Acetoguanamins) nach den Gleichungen verlaufend:



2 Mol. Wasser in Gleichung I wirken im Momente des Freiwerdens auf 1 Mol. Guanidin: $\text{CH}_3\text{N}_3 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + 3\text{NH}_3$. — CLAUS (B. 9, 722) giebt diesen Körpern folgende Formeln. Es sind:



1. **Formoguanamin** $\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_5$. *Bildung.* Beim Erhitzen von ameisensaurem Guanidin auf 200° (NENCKI, B. 7, 1584). $3(\text{CH}_3\text{N}_3.\text{CH}_3\text{O}_2) = \text{C}_3\text{H}_5\text{N}_5 + 4\text{NH}_3 + \text{CO}_2 + 2\text{CO}$. — Man versetzt die Schmelze mit dem gleichen Volumen kalten Wassers, filtrirt

in Lösung bleibt ameisensaures Guanidin), löst sie in möglichst wenig heißem und fällt mit concentrirter Oxalsäurelösung. Das oxalsaur Salz wird mit NaOH – Rhombische Nadeln. Reagirt schwach alkalisch. Leicht löslich in heißem, wenig in Alkohol. Schmilzt über 250° und sublimirt unter theilweiser Verflüchtigung.

$\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_3\text{HCl}$. Rhombische Blättchen, leichter löslich als das Nitrat. $\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_3\text{HCl}_2\cdot\text{PtCl}_2$. Rhombische Säulen. – $\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_3\text{HNO}_3$. Rhombische Nadeln oder Prismen. Oxalat charakteristisch. $\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_3\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$. Körnig-krySTALLINISCHER Niederschlag. Unlöslich in kaltem Wasser, löslich in heißem.

Acetoguanamin $\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_3$. *Bildung.* Trocknes essigsaur Guanidin wird 1½ Stunde auf 200° erhitzt. Man zieht die Schmelze mit wenig heißem Wasser aus. Beim Erhitzen scheidet sich essigsaur Acetoguanamin gallertartig aus. Es wird mit Natronlauge (NENCKI, B. 7, 776). – Blätter des rhombischen Systems. Schmelzpt.: 265° (B. 7). Sublimirt zum Theil unverändert. Wenig löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in warmem. Löst sich gut in Alkohol. Reagirt sehr schwach alkalisch.

$\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_3\text{HCl} + 2\text{H}_2\text{O}$. Klinorhombische Tafeln oder Prismen. $\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_3\text{HCl}_2\cdot\text{PtCl}_2$. krySTALLINISCHER Niederschlag; in Wasser leicht löslich. $\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_3\text{HNO}_3$. Dicke, klinorhombische Prismen. In Wasser leicht löslich. $\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_3\cdot\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$. Rhombische Blättchen; sehr leicht löslich. – $\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_3\cdot\text{AgNO}_3$. Niederschlag, krySTALLISIRT aus heißem Wasser in rhombischen Tafeln.

Chloracetoguanamin $\text{C}_4\text{H}_5\text{Cl}_2\text{N}_3$. *Bildung.* Chlorgas wird in, mit Wasser angefeuchtetes Acetoguanamin geleitet (NENCKI, B. 9, 237). Körniger Niederschlag. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkalien. Beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure oder HNO_3 entweicht Chlor, und aus der Lösung wird durch Alkalien ein isomeres

Chloracetoguanamin von basischen Eigenschaften gefällt. KrySTALLISIRT an der Essigsäure in rhombischen Nadeln. Leicht löslich in Mineralsäuren, krySTALLISIRT aus diesen Lösungen unverändert aus.

$\text{HCl}\cdot\text{C}_4\text{H}_5\text{Cl}_2\text{N}_3\cdot\text{PtCl}_2$. $\text{C}_4\text{H}_5\text{Cl}_2\text{N}_3\cdot\text{AgNO}_3$.

Acetoguanid $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}_3\text{O}$. *Bildung.* Bei 1½ stündigem Kochen von 1 Thl. Acetoguanamin mit 2 Thln. KHO und 4 Thln. H_2O entsteht das Kalisalz des Acetoguanids, welches durch Essigsäure zerlegt. KrySTALLINISCHER Niederschlag. In Wasser, Alkohol, oder Essigsäure und NH_3 fast unlöslich, leicht löslich in Alkalien und Mineralsäuren.

$\text{C}_4\text{H}_5\text{N}_3\text{O}\cdot\text{NaHO} + \text{H}_2\text{O}$. $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}_3\text{O}\cdot\text{KHO} + \frac{3}{2}\text{H}_2\text{O}$. $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}_3\text{O}\cdot\text{HCl}$. Rhombische Nadeln. $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}_3\text{O}\cdot\text{AgNO}_3$. KrySTALLINISCHER Niederschlag.

Acetoguanamid $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_2$. *Bildung.* 1 Thl. Acetoguanamin wird mit 2 Thln. H_2SO_4 auf 150° erwärmt. Man fällt die erkaltete Lösung mit absolutem Alkohol. Niederschlag in Wasser und fällt mit Bleizucker. Das Filtrat wird durch H_2S zerlegt (NENCKI). KrySTALLISIRT aus Alkohol in kleinen, rhombischen Nadeln. Schwer löslich in Wasser, Säuren und Alkalien, wenig löslich in Alkohol. Beim Erwärmen mit 1 Thl. HNO_3 (spec. Gew. = 1,3) wird Cyanursäure gebildet.

$\text{C}_4\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_2\cdot\text{HCl}$. Nadeln. $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_2\cdot\text{HCl}_2\cdot\text{PtCl}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$. Densen aus concentrirter

Chloracetoguanamidin $\text{C}_4\text{H}_5\text{Cl}_2\text{N}_3\text{O}_2 = \text{CHCl}_2\cdot\text{C}(\text{OH})\begin{smallmatrix} \text{NHCO} \\ \text{NHCO} \end{smallmatrix} \text{NH}$ (WITT). Beim Einleiten von Chlor in eine wässrige Acetoguanamididlösung (NENCKI). In kaltem Wasser unlöslich, wenig löslich in heißem. Löst sich unzerlegt in verdünnter Natronlauge. Zerfällt beim Kochen mit Natron, und auch schon rascher, unter Abscheidung von Cyanursäure. Zersetzt sich bei 140° vollständig.

Bromacetoguanamidin $\text{C}_4\text{H}_5\text{Br}_2\text{N}_3\text{O}_2$. *Bildung.* Aus Brom und wässriger Guanamididlösung (NENCKI). Mikroskopische Krystalle, völlig unlöslich in Wasser, Aether. Zerfällt beim Kochen mit Wasser rasch in Bromoform und Cyanursäure.

Propylenguanamin $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{N}_3$. *Bildung.* Beim Erhitzen von buttersaurem Guanidin auf 200° (NENCKI, B. 9, 229). Rechtwinklige Tafeln. Löslich in 53,7 Thln. Wasser bei 14,5° und in 7 Thln. siedendem Wasser. Wird aus der wässrigen Lösung durch NaHO , aber nicht durch NH_3 gefällt. In warmem Alkohol leicht löslich. Verflüchtigt sich größtentheils bei 230° ohne zu schmelzen.

$\text{C}_7\text{H}_{11}\text{N}_3\cdot\text{HCl} + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Rhombische Säulen und Blättchen. $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{N}_3\cdot\text{AgNO}_3$.

Propylenguanamin $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{N}_3$. *Bildung.* Durch einstündiges Erwärmen von buttersaurem Guanidin auf 200° (NENCKI, B. 9, 231). Spitze Rhomboeder. Löslich

in 176,7 Thln. Wasser bei 18°, und in 48,6 Thln. siedendem Wasser. Löslich in 18 Alkohol (90%) bei 17°. Wird aus den Lösungen auch durch NH_3 gefällt.

$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}_5\cdot\text{HNO}_3$. Nadeln. — $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}_5\cdot\text{AgNO}_3$. Prismatische Krystalle.

3. **Butylenguanamin** $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{N}_5$. *Bildung.* Bei 1½—2stündigem Erhitzen von valeriansaurem Guanidin auf 220—230° (BANDROWSKI, B. 9, 240). — Glänzende Nadeln des rhombischen Systems. In kaltem Wasser ziemlich schwer löslich, sehr leicht in Alkohol. Schmelzp.: 172—173°.

$\text{C}_7\text{H}_{13}\text{N}_5\cdot\text{HCl}$. Nadeln, äußerst leicht löslich in Wasser. — $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{N}_5\cdot\text{AgNO}_3$. Nadeln, in Wasser sehr schwer löslich. — $(\text{C}_7\text{H}_{13}\text{N}_5)_2\cdot\text{H}_2\text{SO}_4$. Kleine Blättchen.

Butylenguanamid $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_2$. *Bildung.* Aus Butylenguanamin und conc. HNO_3 (BANDROWSKI). — Wird von HNO_3 zu Cyanursäure oxydirt.

4. **Amylenguanamin** $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N}_5$. *Bildung.* Aus capronsäurem Guanidin bei 220° (BANDROWSKI). — Krystalle. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol. Schmelzp.: 177—178°. — $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N}_5\cdot\text{HCl}$. Perlmutterglänzende Säulen.

Diguanid $\text{C}_2\text{H}_7\text{N}_5$ s. Cyanamid.

Guanidodikohlensäureester $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_4 = \text{CH}_3(\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}_3$. *Bildung.* Aus Guanidin (in alkoholischer Lösung) und Chlorameisenester (NENCKI, B. 7, 1588). $\text{CH}_3\text{N}_3 + 2\text{ClCO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5 = \text{CH}_3(\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}_3 + 2\text{HCl}$. — Kleine Nadeln. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in absolutem Alkohol und Aether. Schmelzp. 162°. Wird von verd. HCl oder H_2SO_4 leicht zersetzt.

Guanolin (Guanidokohlensäureester) $\text{C}_4\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_3(\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}_3$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Guanidodikohlensäureester mit alkoholischem NH_3 auf 100° (NENCKI). $\text{CH}_3(\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}_3 + \text{NH}_3 = \text{C}_4\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_2 + \text{NH}_2\cdot\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5$. — Kleine Krystalle des rhombischen Systems. In Wasser und Alkohol leicht löslich. Schmelzp. bei 100° und wasserfrei bei 114—115°.

$(\text{C}_4\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_2\cdot 2\text{HCl})_2\cdot\text{PtCl}_4$. — $\text{C}_4\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_2\cdot\text{HNO}_3$. Rhombische Säulen (NENCKI, J. pr. [2] 1861, 488). — $(\text{C}_4\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_2)_2\cdot\text{H}_2\text{SO}_4$. Rhomboëdrische Krystalle (charakteristisch).

XVI. Dreisäurige Base $\text{C}_n\text{H}_{2n+3}\text{N}_3$.

Tetrylintriamin $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N}_3$. *Bildung.* Aus Cyanoform mit Zinn und Salzsäure (FAIRLEY, A. Spl. 3, 373). — Flüssig, beginnt bei 150° zu sieden.

$(\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N}_3\cdot 3\text{HCl})_2\cdot 3\text{PtCl}_4$. Kleine Krystalle.

XVII. Triphosphine.

Formylnonäthyltriphosponiumchlorür $\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)_9\text{P}_3\cdot\text{Cl}_3$.

Bildung. Perchlormethan CCl_4 wirkt sehr heftig auf Triäthylphosphin, das Produkt der Einwirkung in Wasser gelöst, so fällt PtCl_4 zunächst $[\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)_9\text{P}_3\cdot\text{Cl}_3]_2\cdot\text{PtCl}_4$ (HOFMANN, J. 1859, 377). Die Mutterlauge liefert Krystalle von $[(\text{CH}_2\text{Cl})\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_9\text{Cl}]_2\cdot\text{PtCl}_4$ (HOFMANN, J. 1861, 488). Man hat also wahrscheinlich: 1. $\text{CCl}_4 + 4\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 = \text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_{12}\text{P}_4 + 4\text{HCl}$; 2. $\text{CCl}_4 + 3\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 = \text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)_9\text{P}_3\cdot\text{Cl}_3 + (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{PO} + \text{HCl}$; 3. $\text{CCl}_4 + 3\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 = \text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_{12}\text{P}_4 + 4\text{HCl}$ und $\text{CCl}_4 + 3\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 = \text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)_9\text{P}_3\cdot\text{Cl}_3 + (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{PO} + \text{HCl}$. — Das Platindoppelsalz ist blassgelb, in H_2O unlöslich, krystallisiert in rechteckigen Blättchen (J. 1859, 377).

Formylnonäthyltriphosponiumjodür $\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)_9\text{P}_3\cdot\text{J}_3$. *Bildung.* Aus Cyanoform und Triäthylphosphin (HOFMANN, J. 1859, 377). — Krystalle, leicht löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. Durch Behandeln mit Silberoxyd wirken jedoch nach der Gleichung ein: $2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)_9\text{P}_3\cdot\text{J}_3 + 3\text{Ag}_2\text{O} = 3\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)_9\text{P}_3\cdot\text{Cl}_3 + 4(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{PO} + 2\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\cdot(\text{CH}_3)\text{OH} + 6\text{AgJ}$.

XVIII. Disulfonsäuren $\text{C}_n\text{H}_{2n}(\text{SO}_3\text{H})_2$.

Die Disulfonsäuren entstehen: 1. beim Kochen der Bromüre $\text{C}_n\text{H}_{2n}\cdot\text{Br}_2$ mit NaOH (STRECKER); 2. bei der Oxydation der Thioglykole oder Alkylenrhodanide $\text{C}_n\text{H}_{2n}(\text{CNS})_2$ mit Salpetersäure; 3. bei der Einwirkung von SO_3 auf die Sulfosäuren: $\text{CH}_2(\text{SO}_3\text{H})\cdot\text{CO}_2\text{H} + \text{SO}_3 = \text{CH}_2(\text{SO}_3\text{H})_2 + \text{CO}_2$ (daher auch bei der Einwirkung von SO_3 auf Säureamide oder Nitrile) (BUCKTON, HOFMANN, A. 100, 1). Sie sind sehr beständige, zweibasische Säuren.

ylendisulfonsäure (Disulfometholsäure, Methionsäure) $CH_3(SO_2H)_2$.

Bildung. Bei der Einwirkung von SO_2 auf Aether in kleiner Menge (LIEBIG, A. 66, 122; WETHERILL, A. 66, 122; STRECKER, A. 100, 199). - Bei der Oxydation von - (HUSEMANN, A. 126, 293). Beim Erhitzen von Sulfoessigsäure, Acetamid oder nitril mit rauchender Schwefelsäure (BUCKTON, HOFMANN, A. 100, 133).

Eigenschaften. Essigsäure und SO_2HCl , neben Sulfoessigsäure (BAUMSTARK, A. 140, 82). - Beim Erhitzen von Milchsäure mit rauchender Schwefelsäure (STRECKER, A. 118, 290). - Aus Ca - und Kaliumsulfatlösung bei 180° oder aus $CHCl_3$ und K_2SO_4 bei 150° (FR., A. 148, 92). - *Darstellung.* Milchsäure oder milchsaures Calcium wird mit SO_2 und Schwefelsäure bis zur Entwicklung von SO_2 erhitzt. Man sättigt dann mit $BaCO_3$ (FR.). BUCKTON und HOFMANN erhitzen 2 Vol. Acetamid und 3 Vol. rauchender Schwefelsäure bis zum Entweichen von SO_2 . Sehr zerfließliche Krystallnadeln.

Salze. $(NH_4)_2CH_3S_2O_4$. Große, rhombische Krystalle; leicht löslich in kaltem Wasser (B., H.). K_2A . Lange Nadeln; löslich in 14 Thln. Wasser (B., H.). $BaA \cdot \frac{1}{2} 2H_2O$. Perlmutterglänzende, rhombische Tafeln. Zersetzt sich bei 180° in SO_2 und $BaSO_4$. $PhA \cdot \frac{1}{2} 2H_2O$. Große, rhombische Prismen; leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. Geht beim Kochen mit $PbOH_2$ in ein krystallisiertes, schwerlösliches basisches Salz über (S.). $CuA \cdot \frac{1}{2} 5H_2O$. Blaue rhombische Säulen (S.). AgA . Dünne, unauflöslich in absolutem Alkohol.

dimethylendisulfonsäure CH_3BrSO_2H . *Bildung.* Das Kaliumsalz entsteht beim Kochen von $CBrSO_2K$ mit Kaliumcarbonat (RATHKE, A. 161, 220). $BrSO_2K \cdot CHO + K_2CO_3 + H_2O \rightarrow CHBrSO_2K + KCHO + K_2HCO_3$. Man kocht mit Essigsäure und fällt mit Alkohol. Das Kaliumsalz fällt dann in mikroskopischen, rhombischen Tafeln nieder.

isomethylendisulfonsäure $CH(NO_2)SO_2H$. *Bildung.* Man erhält das Kaliumsalz durch Digeriren von Chlorpikrin mit concentrirter Kaliumsulfatlösung (RATHKE, A. 161, 220). $CH(NO_2)SO_2K$. Mikroskopische Blättchen; in kaltem Wasser sehr schwer löslich in heißem. Verpufft erst bei stärkerem Erhitzen. Geht mit Bleiessig und $CaCl_2$ über nicht mit $BaCl_2$. Niederschläge. Geht beim Erhitzen mit Kaliumsulfat bei 180° völlig in $CH(SO_2K)$ über (RATHKE, A. 167, 220).

propylendisulfonsäure $C_3H_7SO_2H$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Propionamid oder -Nitril mit rauchender Schwefelsäure (BUCKTON, HOFMANN, A. 100, 118); bei der Oxydation von $C_3H_7(CNS)_2$ (BUTT, A. 22, 12) oder $C_3H_7CS_2$ (HUSEMANN, A. 126, 272) oder C_3H_7SH (J. 1862, 125) mit SO_2 und Salpetersäure. Beim Kochen von C_3H_7Br mit Kaliumsulfatlösung (BENDER, A. 100, 199). Sehr zerfließliche Krystallmasse; in Alkohol leicht löslich. Verliert bei 100° Krystallwasser. Schmilzt wasserfrei bei 94° (HUSEMANN). Die neutralen Salze sind meist leicht löslich in Wasser, aber nicht in Alkohol. Es gelingt nur sehr schwer Salze darzustellen. Beim Schmelzen des Natriumsalzes mit Aetzkali entweichen Kohlenstoff, Wasserstoff und Sulfite (BERTHELOT, Z. 1869, 682).

Salze. $(NH_4)_2C_3H_7S_2O_4$. Monokline Prismen. $NaA \cdot 2H_2O$. Große, oktaedrische Krystalle. HUSEMANN; nach BENDER und GUARISCHI krystallisiert das Salz in rhombischen Krystallen, die sich nicht sehr leicht in Wasser lösen. K_2A . Vierseitige, monokline Prismen. Hält $2H_2O$ und löst sich in 2,64 Thln. Wasser von 17° (GUARISCHI). $KHC_3H_7S_2O_4 \cdot \frac{1}{2} 12H_2O$. Ist nur beim Verdunsten in der Kälte zu erhalten. H_2O . Monokline Prismen. CaA . Rhombische Tafelchen. BaA . Krystallisiert wasserfrei in feinen monoklinen Prismen. Löst sich in 21,6 Thln. Wasser von 17° (GUARISCHI). Krystallisiert auch mit $2H_2O$ in kleinen rhombischen Oktaedern; schwerer löslich als das wasserfreie Salz. $ZnA \cdot 6H_2O$. Monokline Prismen. $HgA \cdot 5H_2O$. Monokline, dünne Prismen. $H_2A \cdot \frac{1}{2} 12H_2O$. Krystalle. $FeA \cdot 6H_2O$. Blättchen. $CuA \cdot \frac{1}{2} 12H_2O$. Hellblaue, monokline Prismen. AgA . Rhombische Tafelchen; sehr leicht löslich in Wasser. - $Ag_2O \cdot C_3H_7SO_2 \cdot Ag_2H_2C_3H_7SO_2$. Krystalline Aggregate (HUSEMANN).

pyridylendisulfonsäure (Disulfoätholsäure) $C_5H_4N_2SO_2H \cdot \frac{1}{2} H_2O$.

Bildung. Beim Erhitzen von Propionamid oder -Nitril mit rauchender Schwefelsäure (BUCKTON, HOFMANN, A. 100, 118); bei der Oxydation von $C_5H_4N_2(CNS)_2$ (BUTT, A. 22, 12) oder $C_5H_4N_2CS_2$ (HUSEMANN, A. 126, 272) oder $C_5H_4N_2SH$ (J. 1862, 125) mit SO_2 und Salpetersäure. Beim Kochen von $C_5H_4N_2Br$ mit Kaliumsulfatlösung (BENDER, A. 100, 199). Sehr zerfließliche Krystallmasse; in Alkohol leicht löslich. Verliert bei 100° Krystallwasser. Schmilzt wasserfrei bei 94° (HUSEMANN). Die neutralen Salze sind meist leicht löslich in Wasser, aber nicht in Alkohol. Es gelingt nur sehr schwer Salze darzustellen. Beim Schmelzen des Natriumsalzes mit Aetzkali entweichen Kohlenstoff, Wasserstoff und Sulfite (BERTHELOT, Z. 1869, 682).

Salze. $(NH_4)_2C_5H_4N_2S_2O_4$. Monokline Prismen. $NaA \cdot 2H_2O$. Große, oktaedrische Krystalle. HUSEMANN; nach BENDER und GUARISCHI krystallisiert das Salz in rhombischen Krystallen, die sich nicht sehr leicht in Wasser lösen. K_2A . Vierseitige, monokline Prismen. Hält $2H_2O$ und löst sich in 2,64 Thln. Wasser von 17° (GUARISCHI). $KHC_5H_4N_2S_2O_4 \cdot \frac{1}{2} 12H_2O$. Ist nur beim Verdunsten in der Kälte zu erhalten. H_2O . Monokline Prismen. CaA . Rhombische Tafelchen. BaA . Krystallisiert wasserfrei in feinen monoklinen Prismen. Löst sich in 21,6 Thln. Wasser von 17° (GUARISCHI). Krystallisiert auch mit $2H_2O$ in kleinen rhombischen Oktaedern; schwerer löslich als das wasserfreie Salz. $ZnA \cdot 6H_2O$. Monokline Prismen. $HgA \cdot 5H_2O$. Monokline, dünne Prismen. $H_2A \cdot \frac{1}{2} 12H_2O$. Krystalle. $FeA \cdot 6H_2O$. Blättchen. $CuA \cdot \frac{1}{2} 12H_2O$. Hellblaue, monokline Prismen. AgA . Rhombische Tafelchen; sehr leicht löslich in Wasser. - $Ag_2O \cdot C_5H_4N_2SO_2 \cdot Ag_2H_2C_5H_4N_2SO_2$. Krystalline Aggregate (HUSEMANN).

pyridylendisulfonsäure $C_5H_4N_2SO_2H$. *Bildung.* Aus dem Kaliumsalz und 2 Mol. PCl_5 . Krystallisiert aus Aether in Nadeln. Schmilzt bei 94° und verkohlt bei 200° . In kaltem Wasser ziemlich beständig. Entwickelt beim Kochen mit absolutem $CHCl_3$ und SO_2 . Geht beim Erhitzen mit 1 Mol. PCl_5 auf $C_5H_4N_2SO_2$ über. $C_5H_4N_2SO_2$ wird durch PCl_5 in $C_5H_4N_2SO_2Cl$ und PCl_3 übergeführt u. a.

pyridylendisulfonsäure $C_5H_4N_2SO_2H$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Pyridin oder Thialdin mit Chromsäurelösung (GUARISCHI, B. 12, 682). *Darstellung.* Man kocht Pyridin mit SO_2 und Salpetersäure. Das Kaliumsalz fällt dann in mikroskopischen, rhombischen Tafeln nieder.

pyridylendisulfonsäure $C_5H_4N_2SO_2H$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Pyridin oder Thialdin mit Chromsäurelösung (GUARISCHI, B. 12, 682). *Darstellung.* Man kocht Pyridin mit SO_2 und Salpetersäure. Das Kaliumsalz fällt dann in mikroskopischen, rhombischen Tafeln nieder.

pyridylendisulfonsäure $C_5H_4N_2SO_2H$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Pyridin oder Thialdin mit Chromsäurelösung (GUARISCHI, B. 12, 682). *Darstellung.* Man kocht Pyridin mit SO_2 und Salpetersäure. Das Kaliumsalz fällt dann in mikroskopischen, rhombischen Tafeln nieder.

pyridylendisulfonsäure $C_5H_4N_2SO_2H$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Pyridin oder Thialdin mit Chromsäurelösung (GUARISCHI, B. 12, 682). *Darstellung.* Man kocht Pyridin mit SO_2 und Salpetersäure. Das Kaliumsalz fällt dann in mikroskopischen, rhombischen Tafeln nieder.

Man behandelt 10 g Thialdin mit 35 g Zinkpermanganat und 300 g Wasser. — Stark ölige Flüssigkeit; sehr löslich in Wasser und Alkohol.

$\text{Na}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{S}_2\text{O}_6 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{K}_2\text{A} + 2\text{H}_2\text{O}$. 1 Thl. Salz löst sich in 1,56 Thln. Wasser 17°. — $\text{MgA} + 5\text{H}_2\text{O}$. — CaA . — $\text{BaA} + 3\text{H}_2\text{O}$ (aus Wasser). Wird das Salz durch H_2S ausgefällt, so hält es nur $2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. 1 Thl. Salz löst sich in 8,95 Thln. Wasser von 17° in 7,65 Thln. Wasser von 22°. — $\text{CdA} + 2\text{H}_2\text{O}$. — $\text{CuA}_2 + \text{H}_2\text{O}$.

3. Propylendisulfonsäure (Disulfopropiolsäure) $\text{C}_3\text{H}_6(\text{SO}_3\text{H})_2$.

Bildung. Aus Butyramid und rauchender Schwefelsäure (BUCKTON, HOFMAN, 100, 153); aus Buttersäure und SO_3HCl bei 140° (BAUMSTARK, 140, 83).

$\text{BaC}_3\text{H}_6\text{S}_2\text{O}_6$. Mikroskopische Krystalle (B., H.). — PbA . Krystallisiert gut (BARMANN).

XIX. Disulfinsäure $\text{C}_n\text{H}_{2n}(\text{SO}_2\text{H})_2$.

Amylendisulfinsäure $\text{C}_5\text{H}_{10}(\text{SO}_2\text{H})_2 = \text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{SO}_2\text{H})_2$.

Bildung. Bei der Einwirkung von (2 Mol.) Zinkäthyl auf eine ätherische Lösung von (1 Mol.) Trichlormethylsulfonsäurechlorid (ILSE, A. 147, 145). $2\text{CCl}_3\text{SO}_2\text{Cl} + 2\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \rightarrow \text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{SO}_2)_2\text{Zn} + \text{ZnCl}_2 + 2\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl} + \text{CCl}_4$. Der freiwerdende Chlorkohlensäurechlorid legt weitere 2 Mol. $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$. — Das Produkt der Einwirkung zersetzt man mit Wasser, fällt den gelösten Baryt mit H_2SO_4 und die Salzsäure durch Ag_2CO_3 aus.

Die freie Säure ist ein dicker, nicht flüchtiger Syrup.

$\text{K}_2\text{C}_5\text{H}_{10}\text{S}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$. Feine Nadeln (aus Alkohol). Ziemlich leicht löslich in Alkalien. $\text{BaA} + 2\text{H}_2\text{O}$. Schuppen; löslich in 6—8 Thln. kaltem und in 3—4 Thln. kochendem Wasser. In absolutem Alkohol ist es so gut wie unlöslich. Zersetzt sich im trocknen Zustande in K_2SO_4 und $\text{K}_2\text{C}_5\text{H}_8\text{S}_2\text{O}_3$. — $\text{ZnA} + 4\text{H}_2\text{O}$. Blättchen; leicht löslich in Wasser und kochendem Alkohol, sehr schwer löslich in kaltem Alkohol. — PbA . Blättchen; schwer löslich in Alkohol.

XX. Trisulfonsäure $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{S}_3\text{O}_9$.

Methintrisulfonsäure $\text{CH}(\text{SO}_3\text{H})_3$.

Bildung. Beim Erhitzen von methylschwefelsaurem Kalium mit 6 Thln. 10%iger Schwefelsäure auf 100° (THEILKUEHL, A. 147, 134); aus nitromethylendisulfonsäurem Kalium (oder Chlorpikrin) und Kaliumsulfatlösung bei 180° (RATHKE, A. 167, 168). Die freie Säure bildet lange Nadeln. Sie löst sich sehr leicht in Wasser und absolutem Alkohol. Starke Säure.

$\text{K}_3\text{CHS}_3\text{O}_9 + \text{H}_2\text{O}$. Kleine Prismen (R.). — $\text{Ca}_3(\text{CHS}_3\text{O}_9)_2 + 12\text{H}_2\text{O}$. Kurze Nadeln, leicht löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol. — $\text{Ba}_3\text{A}_2 + 9\text{H}_2\text{O}$. Schwer lösliche Blättchen. Krystallisiert unverändert aus verdünnter Salzsäure. — Aus dem Calciumsalz durch Bleizucker ein krystallinisches, schwerlösliches, basisches Bleisalz gefällt.

XXI. Derivate der Selenensäure.

Diselenometholsäure $\text{CH}_2(\text{SeO}_3\text{H})_2$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Selenmethyläther $\text{CH}_2(\text{SeCN})_2$ mit starker Salpetersäure (PROSKAUER, B. 7, 1281). — 10%iges Natriumsalz ist schwer löslich, das Blei- und Silbersalz unlöslich.

Diselenoätholsäure $\text{C}_2\text{H}_4(\text{SeO}_3\text{H})_2$. *Bildung.* Bei anhaltendem Kochen von Selenäthyläther mit starker Salpetersäure (PROSKAUER), — Sehr zerfließlich. Schwer löslich in Wasser und Alkohol. Unbeständig; scheidet leicht Selen ab.

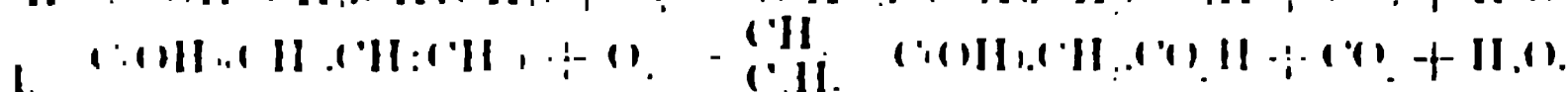
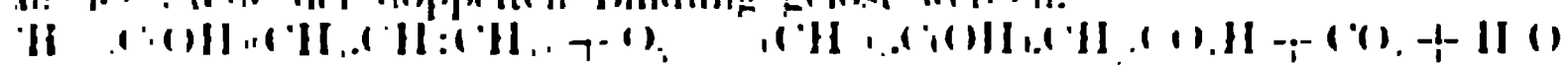
$\text{BaC}_2\text{H}_4\text{Se}_2\text{O}_6$. Löslich in heißem Wasser. — Das Blei- und Silbersalz sind in Wasser unlöslich.

Säuren mit drei Atomen Sauerstoff.

XXII. Einbasisch-zweiatomige Säuren (Oxysäuren) C_nH_{2n} .

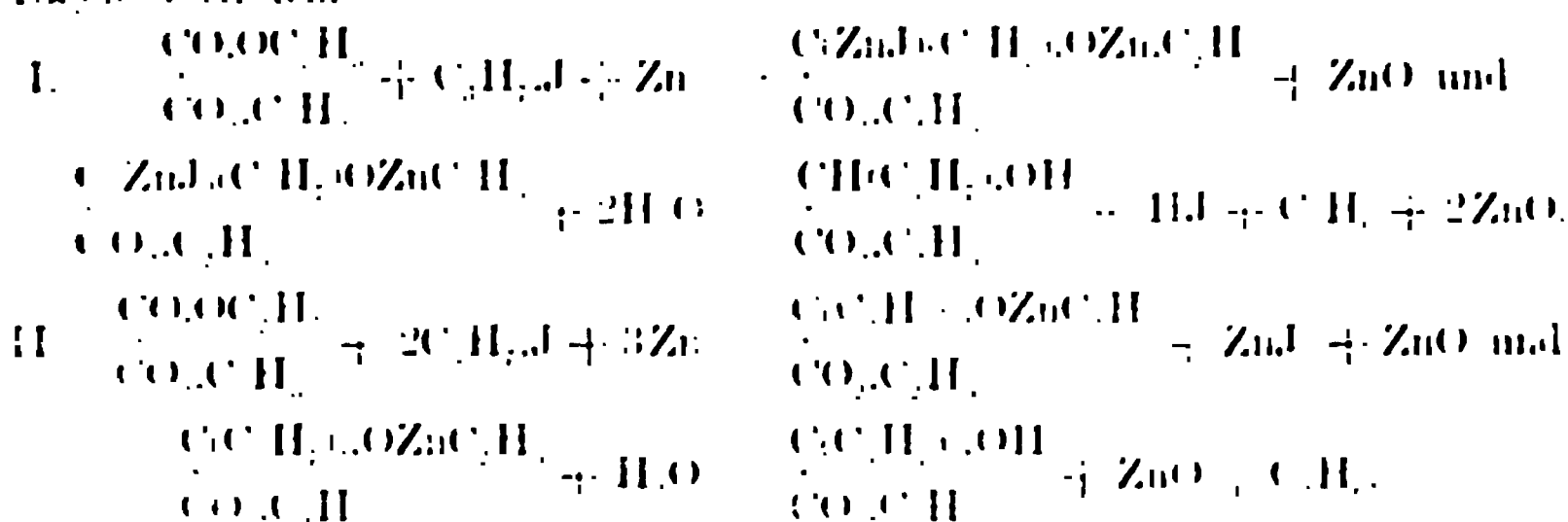
Glykole, welche die Gruppe CH_2OH enthalten, gehen bei der Oxydation in die Säuren $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_4$ über: $\text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}_2(\text{OH}) + \text{O}_2 = \text{CH}_2(\text{OH})\text{COOH} + \text{H}_2\text{O}$. Eine kohlenstoffreichere Säure entsteht, wenn die Haloäther der Glykole mit KCN behandelt werden und das gebildete Nitril durch Kochen mit Säuren oder Alkalien zerlegt wird: $\text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}_2\text{Cl} + \text{KCN} = \text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}_2\text{CN} + \text{KCl}$ und $\text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}_2\text{CN} + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}_2\text{COOH} + \text{H}_2\text{NCOOH}$.

$H_2C=CH.CO_2H + NH_3 \rightarrow$ Die tertiären Alkohole $C_nH_{2n}O$ gehen bei der Oxydation mit verdünnter Chamäleonlösung in der Kälte Oxyssäuren, indem die Kohlenstoffatome an der Stelle der doppelten Bindung gelöst werden.



aus den Säuren $C_nH_{2n}O_3$ entstehen die Oxyssäuren: 1. beim Kochen der substituierten Säuren mit Basen (Kali oder Silberoxyd), $CH_3CH_2CO_2H + Ag_2O \rightarrow CH_3(OH).CO_2Ag$ oder einfacher durch Kochen mit viel (25 Thln.) Wasser (Thomson, J. 200, 70), 2. bei Anhydrosäuren durch Behandeln mit salpetriger Säure, $CH_3NH_2.CO_2H + HNO_2 \rightarrow CH_3(OH).CO_2H + N_2 + H_2O$.

3. Aldehyde gehen häufig, beim Behandeln mit Blausäure und Salzsäure, Säuren über, $(CH_3)_2CO + CN + HCl + 2H_2O \rightarrow (CH_3)_2C(OH).CO_2H + NH_4Cl$, $H_2C=CH.CHO + CNH_2 + HCl + 2H_2O \rightarrow (CH_3)_2CH.CH_2C(OH).CO_2H + NH_4Cl$. Einbasisch-einatomige Säuren $C_nH_{2n}O_3$ nehmen Wasserstoff auf (beim Behandeln mit amalgam und Wasser) und gehen in Oxyssäuren über $CH_3.CO.CO_2H + H_2 \rightarrow CH_3(OH).CO_2H$. Bei der Einwirkung von Zinkalkylen oder eines Gemisches von Alkyljodürn auf Oxalsäureäther wird der Sauerstoff in einer Carboxylgruppe durch Alkyle vertreten.



a. In den Oxyssäuren, die eine Wasserrest an ein Alkylradikal gebunden ist, so sind, sind, halb Alkohol und halb Säure. Das eine Wasserstoffatom im Carboxylrest wird durch Metalle vertreten (einbasische Säure), das andere leichter durch Alkyle durch Basen (Alkoholwasserstoffe). Die Säuren enthalten zwei verschiedene Wasserstoffatome, man bezeichnet sie als zweiatomige Säuren. Bei der Einwirkung von Alkylen in die Carboxylgruppe entstehen Ester: $CH_3(OH).CO_2CH_3 \rightarrow CH_3.CO_2CH_3$, Wasser sofort in Alkohole und die Oxyssäuren $C_nH_{2n}O_3$ zerlegt. 1. Führt das Alkyl in die Alkoholgruppe ein, so resultieren Aether $CH_3(OCH_3).CO_2CH_3$, ebenso wie kräftige einbasische Säuren verhalten und nicht durch Wasser, selbst auch Kochen mit Alkalien verseift werden. Von HJ werden sie aber in Oxysäure zerlegt.

2. Führt beides Wasserstoffatome in den 2 Hydroxyen durch Alkyle ersetzt, so sind Aetherester, z. B. $CH_3(OCH_3).CO_2CH_3$, welche sich unzerlegt mit Wasser zersetzen und von Alkalien nicht leicht verseift werden. Es entstehen in letzteren Alkohole und Aethersäuren, $CH_3(OCH_3).CO_2CH_3 + KHO \rightarrow CH_3(OH) + CH_3(OCH_3).CO_2H$.

Der Wasserrest der Alkoholgruppe unterliegt denselben Einwirkungen wie 1. oben. Beim Erhitzen mit überschüssigem Jodwasserstoff wird der Wasserrest Wasserstoff ersetzt. I. $CH_3(OH).CO_2H + HJ \rightarrow CH_3J.CO_2H + H_2O$, II. $CH_3J.CO_2H + HJ \rightarrow CH_3.CO_2H + J_2$. Die Oxyssäuren werden auch durch in die Fettsäuren übergeführt.

2. Chromsäuregemisch werden die Oxyssäuren oxydiert. Die Oxydation verläuft nach den entsprechenden Alkoholen (LAV., Porow, J. 171, 181), $CH_3(OH).CH_2(OH) + O_2 \rightarrow CO_2H.CH_2.CO_2H + H_2O$, $CH_3(OH).CH_2(OH).CO_2H + O_2 \rightarrow H.CO_2H + H_2O + CO_2$, $(CH_3)_2C(OH).CO_2H + O_2 \rightarrow (CH_3)_2CO + H_2O + CO_2$. V. ZILG, 145) beobachtete bei der Oxydation von α -Oxyssäuren außerdem das Acrolein-Abdehnen, $C_4H_7(OH).CO_2H + O_2 \rightarrow C_4H_7.CHO + CO_2 + H_2O$. Bei der Oxydation von α -Oxybuttersäure $CH_3CH_2CH(OH).CO_2H$ entsteht nicht, als Propionaldehyd, auch Essigsäure (MARKOWSKOW, J. 206, 200).

3. charakteristische Eigenschaft der Oxyssäuren ist, dass sie leicht Wasser verlieren. Körper $C_nH_{2n}O_3$ (Anhydride oder ungesättigte Säuren) abzugeben. Zwar ist diese Anhydridbildung so leicht, dass die freien Säuren gar nicht existieren, sondern in ihren Salzen abgeschieden, sofort in Wasser und Alkyljod zerfallen. Die Anhydride sind Laktone genannt worden. Sie entstehen durch Kochen mit

substituirten Fettsäuren $C_nH_{2n}O_2$ mit Wasser: $C_3H_7BrO_2 = C_3H_8O_2 + HBr$ — und durch Abspaltung von CO_2 (durch trockne Destillation) aus Säuren $C_nH_{2n-1}O_2$: $C_7H_{13}O_2 = CO_2 + C_6H_{11}O_2$.

Das Anfangsglied der Säurereihe $C_nH_{2n}O_3$ ist die Kohlensäure. Dieselbe weicht in mancher Hinsicht von den höheren Homologen ab. Sie ist eine echte zweibasische Säure. Das Verhalten ihres Chlorides $CO.Cl_2$ stimmt aber ganz mit dem der Homologen überein. (Die Kohlensäure-Derivate sind später, im Zusammenhange mit den Cyanverbindungen, abgehandelt.)

1. Glykolsäure $C_2H_4O_3$.

Vorkommen. In den unreifen Weintrauben (ERLENMEYER, Z. 1866, 639); in den Blättern des wilden Weins (*Ampelopsis hederacea*) (GORUP, A. 161, 220). — *Bildung.* Bei der Oxydation von Weingeist mit Salpetersäure (DEBUS, 100, 1), daher auch in den Mutterlaugen von der Darstellung des Knallquecksilbers (CLOËZ, A. 84, 282). Beim Erhitzen von Kupferacetat mit $2\frac{1}{2}$ Thln. H_2O auf 200° entstehen Glykolsäure, Cu_2O und etwas CO_2 (CAZEREVE, J. 1879, 602). Bei der Oxydation von Inulin durch HNO_3 (KILIANI, A. 205, 168), oder von Glukose und Levulose durch Ag_2O (KILIANI). Beim Kochen von Chloressigsäure mit Kali oder Silberoxyd (HOFFMANN, KEKULÉ, A. 105, 286). Aus Glycin und salpetriger Säure oder beim Kochen von Benzoylglykolsäure mit verd. H_2SO_4 (SOKOLOW, STRECKER, A. 80, 34). Bei der Oxydation von Glykol (WÜRTZ, A. 103, 36). Beim Reduciren von Oxalsäure mit Zink und Schwefelsäure (SCHULZE, J. 1862, 2) oder auch bei Ständigem Erwärmen einer wässrigen Oxalsäurelösung mit Zink (CROMMYD, Bl. 27, 3). Beim Erhitzen von Tartronsäure $C_4H_4O_6$ auf 180° (DESSAIGNES, A. 89, 341). Aus Acetylentetrachlorid und alkoholischem Kali bei 100° (BERTHELOT, Z. 1869, 683) $C_2HCl_3 + 5KHO = C_2H_3KO_3 + 4KCl + 2H_2O$. Aus Dichlorvinyläthyläther $C_2H_3OCl_2$ mit Wasser bei 130° (GEUTHNER, BROCKHOFF, J. pr. [2] 7, 114). — *Darstellung.* Aus Alkohol. Man mischt in einem Cylinder 500 g Alkohol (90°) und 440 g Salpetersäure (spec. Gew. = 1,33) und bringt denselben in Wasser von 20° . Ist die Gasentwicklung beendet, so verdampft man die Flüssigkeit in kleinen Portionen auf dem Wasserbade, löst den zurückbleibenden Syrup in viel Wasser und kocht mit Kalkmilch (DRECHSEL, A. 127, 150). — Aus Mutterlaugen von der Darstellung des Knallquecksilbers lässt man einige Zeit bei 10° stehen, fällt das gelöste Quecksilber und kocht das Filtrat mit überschüssigem Aetzkalk (FAHLBERG, J. pr. [2] 7, 331). — Aus Chloressigsäure. Man kocht anhaltend 1 Thl. Chloressigsäure mit 24 Thln. Wasser am Kühler und verdunstet im Wasserbade (THOMSON, A. 200, 7). — Die freie Glykolsäure gewinnt man durch Zerlegen des Bleisalzes mit H_2SO_4 und Ausschütteln der eingedickten Lösung mit alkoholfreiem Aether. — Aus Zucker. Man kocht 1 Thl. Rohrzucker mit 20 Thln. 2prozentiger Schwefelsäure 2 Stunden lang am Kühler. Entfernt die Schwefelsäure durch $BaCO_3$ und fügt das Filtrat zur feuchten Mischung von 2 Thln. $CaCO_3$ und dem aus 10 Thln. $AgNO_3$ bereiteten Silberoxyd hinzu. Man erwärmt auf 50° , lange noch CO_2 entweicht, filtrirt und dampft die Lösung des Calciumglykolates ein. Leert ab, giebt, bei gleicher Behandlung, viel mehr Glykolsäure als Glukose (KILIANI, A. 205, 183). Krystallisirt aus Wasser in Nadeln, aus Aether in Blättern. Aus einer syrupförmigen Lösung krystallisirt einmal grofse, sodaähnliche, monokline Krystalle (GROTH, A. 200, 77). Es zerfällt in völlig reinem Zustande unverändert an der Luft, zerfließt aber bei Gegenwart von Beimengungen. Schmelzp.: 80° . Mischt sich mit Alkohol und Aether. Verflüchtigt sich mit den Wasserdämpfen (HEINTZ, J. 1859, 362), nach FITTIG nur spurenweise. Geht durch Erwärmen auf 100° oder beim Behandeln mit SO_3 in der Kälte in ein Anhydrid $C_2H_2O_3$ über. Beim Erhitzen auf 240° entstehen Glykolid $C_2H_2O_2$ und wenig Trioxymethylen (HEINTZ, J. 1861, 444). Concentrirte Salpetersäure oxydirt die Glykolsäure zu Oxalsäure.

Salze: SCHREIBER, J. pr. [2] 13, 437. — $NH_4C_2H_3O_3 \cdot C_2H_4O_3$. Feine Nadeln, löslich in Wasser und kochendem Alkohol (HEINTZ, J. 1861, 446). — $Na.C_2H_3O_3 + H_2O$. Kleine Krystalle (aus Wasser). Krystallisirt aus verdünntem Alkohol in rhombisch-prismatischen Krystallen mit $\frac{1}{2}H_2O$ (HEINTZ, J. 1861, 443). — $Mg(C_2H_3O_3)_2 + 2H_2O$. Sehr feine mikroskopische Nadeln. 1 Thl. krystallisirtes Salz löst sich in 12,6 Thln. Wasser von 18° (SCHREIBER). — $Ca(C_2H_3O_3)_2 + 4H_2O$. Nadeln, verliert über Schwefelsäure $1H_2O$; 1 Thl. wasserfreies Salz löst sich in 82 Thln. Wasser bei 10° (DEBUS, A. 166, 117) und in 19 Thln. Wasser bei 15° (FAHLBERG). Nach DEBUS enthält das Salz $4\frac{1}{2}H_2O$, nach CROMMYDIS $5H_2O$; doch geht es bei Erhitzen an der Luft rasch in das Salz mit $4H_2O$ über. Krystallisirt aus stark eingeeengten und gesättigten Lösungen mit $3H_2O$ (BÖTTINGER, A. 198, 228). Es löst sich nicht in Alkohol. — $Cl.Ca.(C_2H_3O_3)_2 + 3H_2O$. Oktaëdrische Krystalle (JAZUKOWITSCH, J. 1864, 359). Hält 1 H_2O (BÖTTINGER, A. 198, 210). — $Sr(C_2H_3O_3)_2 + 5H_2O$. Mikroskopische Nadeln, löslich in 29,9 Thln. Wasser bei 19° , unlöslich in Alkohol (S.). — Das Baryumsalz löst sich in 7,9 Thln. Wasser (SCHULZE). — $Zn(C_2H_3O_3)_2 + 2H_2O$. Nadeln, löslich in 34 Thln. Wasser bei 15° (DRECHSEL; HEINTZ, J. 1859, 362), unlöslich in Alkohol. — $ClHg.C_2H_3O_3$. Feine

ehen von Chloressigsäure mit HgO (S.). Prismatische Krystalle, schwer löslich in Wasser. — $TlC_2H_3O_3$. Lange Nadeln (FAHLBERG). — $Pb(C_2H_3O_3)_2$. Monokline Krystallisch in 31–33 Thln. Wasser bei 15° (DRECHSEL). — Basisches Salz $Pb(C_2H_3O_3)_2 \cdot C_2H_3O_3 \cdot Pb + \frac{1}{2}H_2O$ (?). Das neutrale Salz zerfällt, in Berührung mit Wasser in Salz und freie Säure. Aus der Lösung des Kalksalzes wird daher durch Bleizucker schon leichter durch Bleiessig) basisches Salz gefällt (SCHULZE; FAHLBERG). Krystallischer Schlag, löslich in 10000 Thln. kaltem Wasser. — $Cu(C_2H_3O_3)_2$. Blaue Krystalle, in 134 Thln. kaltem Wasser (HEINTZ, *J.* 1861, 439; FAHLBERG). — $AgC_2H_3O_3 + \frac{1}{2}H_2O$. Monokline Blättchen (NAUMANN, *J.* 129, 278). Krystallisiert wasserfrei (SCHREIBER). Löslich in kaltem Wasser. Wird beim Kochen mit Wasser zersetzt. Unlöslich in Alkohol, *J.* 105, 291.

thylester $CH_3C_2H_3O_3$. Siedep.: $151,2^\circ$ (i. D.) bei 760 mm; spec. Gew. = 1,1868 bei 18° , = 1,1332 bei 51° , = 1,1017 bei 81° (SCHREINER, *J.* 197, 21).

thylester $C_2H_5C_2H_3O_3$. *Bildung*. Aus Chloressigsäureester und glykolsaurem bei 150° (HEINTZ, *J.* 1864, 446); aus Chloressigester, Natriumacetat und Alkohol bei 170° (HEINTZ, *J.* 123, 326); aus Glykolid und absolutem Alkohol bei 200° S. TSCHERNIAK, *Bf.* 30, 109). *Darstellung*. Trocknes Natriumglykolat wird mit Chloressigsäurethylester und absolutem Alkohol auf 160° erhitzt (SCHREINER, *J.* 197, 5). Siedep.: 160° (i. D.) bei 760 mm; spec. Gew. = 1,1078 bei 0° , = 1,0826 bei 23° , = 1,0481 bei 46° , = 1,0180 bei 82° (SCHREINER). Verbindet sich mit Chlorecalcium. In der Kälte, Chloressigester (HENRY, *B.* 3, 705). Wirkt aber über PCl_5 bei 150° ein, so erhält man Chloracetylchlorid $CH_3Cl.COCl$ und C_2H_5Cl (ERG).

pyylester $C_2H_5C_2H_3O_3$. Siedep.: $170,5^\circ$ (i. D.) bei 760 mm; spec. Gew. = 1,0646 bei 18° , = 1,0234 bei 53° , = 0,9896 bei 88° (SCHREINER).

glykolsäurechlorid $CH_2(OH).COCl$. *Bildung*. Aus Glykolsäure (aber nicht aus Natriumsalz) und PCl_5 (FAHLBERG). Nicht flüchtig. Giebt mit PCl_5 bei 120° Acetylchlorid.

glykolid $C_2H_4O_3 = O \begin{smallmatrix} \diagup CH_2.CO_2H \\ \diagdown CO.CH_2(OH) \end{smallmatrix}$ (?). *Bildung*. Bei längerem Erhitzen von Glykolsäure auf dem Wasserbade (DRECHSEL). *Darstellung*. Glykolsäure wird bei geringer Temperatur den Dämpfen von SO_3 ausgesetzt (FAHLBERG, *J. pr.* 27, 336). — Unlöslich in Aether, Alkohol und kaltem Wasser. Kochendes Wasser löst unter Bildung von Glykolsäure. Schmelz.: $128-130^\circ$. Geht beim Erhitzen in Glykolid über.

glykolid $C_2H_4O_3 = \begin{smallmatrix} CH_2 \\ \diagup \\ CO \end{smallmatrix} > O$. *Bildung*. Beim Erhitzen von Tartronsäure auf 180° (GIES, *J.* 89, 339), von Glykolsäure auf $250-280^\circ$ (HEINTZ, *J.* 1859, 362), von saurem chloressigsäurem Kalium auf $110-120^\circ$ (KEKULÉ, *J.* 105, 288). *Darstellung*. Reitet chloressigsäures Natrium (aus Chloressigsäure und Natriumalkoholat) und trocknet erst bei 100° und dann 2 Tage lang bei 150° (NORTON, TSCHERNIAK, *Bf.* 30, 102). — In kaltem Wasser unlöslich, sehr wenig löslich in heissem. Schmelz.: 220° . Geht beim Erwärmen mit NH_3 in Glykolsäureamid über. Anhaltend mit gekocht, entsteht Glykolsäure.

glykolsäureamid $CH_2(OH).CO.NH_2$. *Bildung*. Beim Erhitzen von saurem tartronsäurem Ammoniak (DESSAIGNES); beim Erwärmen von Glykolid mit NH_3 ; aus Glykolester und wässrigem Ammoniak (HEINTZ, *J.* 1861, 446). Krystalle; leicht in Wasser, wenig in Alkohol. Schmelz.: 120° . Verbindet sich nicht mit Basen; in $Cu(HO)_2$ (Unterschied vom isomeren Glycin). Zerfällt beim Erwärmen mit Alkalien mit HCl oder HNO_3 schon in der Kälte in NH_3 und Glykolsäure. Verhalten: *J.* 123, 315.

glyköläthylamid $CH_2(OH).CO.N(C_2H_5)_2$. *Bildung*. Aus Chloressigester und saurem Aethylamin in der Kälte (HEINTZ, *J.* 129, 29). Syrup. Siedep.: 250° . Löslich in Wasser und Alkohol. Löst sich in Aether. Zerfällt mit Alkalien, schon in der Kälte, in Aethylamin und Glykolsäure. Zersetzt sich nicht beim Kochen mit Wasser. Bildet mit Salzsäure eine syrupartige Verbindung, die bei 100° nicht zersetzt wird.

glykolimid $\begin{smallmatrix} CH_2 \\ \diagup \\ CO \end{smallmatrix} > NH$. *Bildung*. Beim Erhitzen von Glycin im Salzsäurestrom. Krystallisch.

glykolyd $CH_2(OH).COH$. *Bildung*. Beim Erhitzen von Dichloräther mit Wasser oder aus β - $CH_2(OH).CH \begin{smallmatrix} Cl \\ \diagup \\ OC_2H_5 \end{smallmatrix}$ (S. 138) und concentrirter Schwefelsäure (ABEL-

JANZ, A. 164, 213 und 223). — Syrup; löslich in Aether. Geht durch Ag_2O , oder t Stehen an der Luft, in Glykolsäure über.

Glykolacetal $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_3 = \text{CH}_2(\text{OH})\cdot\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$. *Bildung.* Aus Bromacetal alkoholischer Kalilauge bei 160—180° (PINNER, B. 5, 150). — Flüssig; Siedep.: Wird durch conc. H_2SO_4 oder gasförmige Salzsäure schon bei gewöhnlicher Tempe völlig zersetzt. Mit Eisessig entsteht bei 120° Glykolsäurealdehyd (?).

Methylglykolsäure $\text{CH}_2(\text{OCH}_3)\cdot\text{CO}_2\text{H}$. *Bildung.* Aus Chloressigsäure und (2 Natriummethylat CH_3ONa (HEINTZ, J. 1859, 358). — Man filtrirt vom NaCl ab verdampft die wässrige Lösung des Natriumsalzes mit ZnSO_4 zur Trockne. Aus Rückstande zieht Alkohol methylglykolsaures Zink aus, das man durch H_2S zerlegt Flüssig; Siedep.: 198°; spec. Gew. = 1,180°. Mit Wasser mischbar. Wird beim K mit alkoholischem Natron nicht gespalten.

$\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_3$. Zerfließlich. — $\text{K}\bar{\text{A}} + 4\text{H}_2\text{O}$. Große Prismen. — $\text{Ca}\bar{\text{A}}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. — Unlöslich in Alkohol. — $\text{Zn}\bar{\text{A}}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. Spitze Rhombenoktaeder. 100 Thle. H_2O lösen bei 27,4 Thle. des wasserhaltigen Salzes. Löslich in Alkohol. — $\text{Pb}\bar{\text{A}}_2$. Löslich in Wasser und absolutem Alkohol. — $\text{Cu}\bar{\text{A}}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. Grünlichblaue, schiefe rhombische Prismen. — Nadeln.

Ester: SCHREINER, A. 197, 81. Die Ester sind mit Wasserdämpfen unzuflüchtig. Von Alkalien werden sie nicht sehr leicht verseift.

Methylester $\text{CH}_3\cdot\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3$. Siedep.: 134,5° (i. D.) bei 760 mm; spec. Gew. = bei 0°, = 1,0562 bei 25°, = 1,0202 bei 54°, = 0,9867 bei 82°.

Aethylester $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3$. Siedep.: 138,6° (i. D. bei 760 mm); spec. Gew. = bei 0°, = 1,0428 bei 26°, = 1,0061 bei 58°, = 0,9677 bei 90°.

Propylester $\text{C}_3\text{H}_7\cdot\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3$. Siedep.: 147° (i. D. bei 760 mm); spec. Gew. = bei 0°, = 1,0262 bei 23°, = 0,9841 bei 55°, = 0,9596 bei 81°.

Aethylglykolsäure $\text{CH}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)\cdot\text{CO}_2\text{H}$. *Bildung.* Aus Chloressigsäure, Na alkoholat und absolutem Alkohol (HEINTZ, J. 1860, 314); aus unsymmetrischem Tetraäthan $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$ und überschüssigem Natriumalkoholat (GEUTHER, BROCKHOFF, J. 317). $\text{CH}_2\text{Cl}\cdot\text{CCl}_3 + 3\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa} = \text{CH}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)\cdot\text{CO}_2\text{Na} + \text{NaCl} + 2\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$. — U freie Säure darzustellen, verdampft man das Natronsalz mit der äquivalenten CuSO_4 , zieht aus dem trocknen Rückstande durch Alkohol das aethylglykolsaure Salz aus und zerlegt es durch H_2S . — Flüssig; Siedep.: 206—207° (HENRY, B. 2). Zersetzt sich etwas bei der Destillation unter Abscheidung von Trioxymethylen. 2 bei anhaltendem Kochen in Glykolsäure und Aethylglykolsäureäthylester. Wird Jodphosphor und Wasser in $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ und Glykolsäure gespalten (HEINTZ, J. 1861, 317).

$\text{CaC}_4\text{H}_7\text{O}_5$. Mikroskopische Nadeln (aus Aetheralkohol). Schmelzp.: 110° (HEINTZ, A. 129, 41). — $\text{BaC}_4\text{H}_7\text{O}_5$. Krystallisirbar. Sehr leicht löslich in Wasser, in absolutem Alkohol. — Das Zinksalz ist amorph (HEINTZ, J. 1859, 360). — $\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_5)_2$. Blau, schiefe rhombische Prismen. 100 Thle. H_2O lösen bei 14° 12,34 Thle. wasserfrei 14,22 Thle. krystallisirtes Salz. 100 Thle. Alkohol (spec. Gew. = 0,825) lösen bei 13,5° 1,5 des wasserhaltigen oder 1,53 Thl. des wasserfreien Salzes (HEINTZ, J. 1860, 314).

Methylester $\text{CH}_3\cdot\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_5$. Siedep.: 142° (i. D. bei 760 mm); spec. Gew. = bei 0°, = 0,9854 bei 26°, = 0,9511 bei 55°, = 0,9231 bei 82° (SCHREINER, A. 197, 81).

Aethylester $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_5$. *Bildung.* Aus dem Natriumsalz, Jodäthyl und absolutem Alkohol bei 100° (HEINTZ, A. 129, 40); aus Chloressigester und (2 Mol.) Na alkoholat (HENRY, B. 4, 706). — Siedep.: 158,4° (i. D. bei 760 mm); spec. Gew. = bei 0°, = 0,9766 bei 20°, = 0,9415 bei 50°, = 0,9068 bei 85° (SCHREINER). — In P_2O_5 wirken langsam und völlig zersetzend ein. — Löst man Natrium in dem Ester erhitzt das Produkt mit Jodäthyl auf 100°, so entstehen: 1) $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{O}_5$ (?); Siedep. bis 255°; spec. Gew. = 1,01 bei 19°. — 2) $\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{O}_5$ (?); Siedep.: 270° (GEUTHER, WILRODER, Z. 1867, 708). — Siehe Acetoxylglykolsäure $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5$.

Propylester $\text{C}_3\text{H}_7\cdot\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_5$. Siedep.: 166° (i. D. bei 760 mm); spec. Gew. = bei 0°, = 0,9624 bei 25°, = 0,9307 bei 55°, = 0,8978 bei 86° (SCHREINER).

Isoamylester $\text{C}_5\text{H}_{11}\cdot\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_5$. Siedep.: 180—190° (SIEMENS, J. 1861, 452).

Chlorid $\text{CH}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)\cdot\text{COCl}$. *Bildung.* Aus der Säure und PCl_3 (HENRY, B. 276). Flüssig; Siedep.: 127—128°; spec. Gew. = 1,145 bei 1°.

Amid $\text{CH}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)\cdot\text{CONH}_2$. *Bildung.* Aus dem Aethylester und Ammoniak bei der Kälte (HEINTZ, A. 129, 42). — Prismatische Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol und auch in Aether. Schmilzt unter 100°. Siedep.: 225° (N. TCHERNIAK, Bl. 30, 108). Zersetzt mit Salzsäure, schon in der Kälte, in NH_4Cl und Aethylglykolsäure. Ebenso wirkt Baryt.

1 $CH_2(OC_2H_5).CN$. *Bildung*. Aus dem Amid und P_2O_5 (HENRY, B. 6, 260). — h riechende Flüssigkeit. Siedep.: 134—135° bei 750 mm; spec. Gew. = 0,918 0,9093 bei 20° (NORTON, TCHERNIAK, Bl. 30, 109). Wenig löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Bildet mit gasförmigem HBr eine in Aether unlösliche, te Verbindung, welche durch Wasser sofort gespalten wird.

ylglykolacetal $C_4H_{10}O_3 = CH_2(OC_2H_5).CH(OC_2H_5)_2$. *Bildung*. Aus Dichlor- überschüssigem Natriumalkoholat bei 150° (LIEBEN, A. 146, 196); aus Brom- l concentrirtem Natriumalkoholat bei 160° (PINNER, B. 5, 150). — Flüssig; 68° (L.), 164° (P.); spec. Gew. = 0,8924 bei 21°. Wird durch starke Säuren ört. — Mit HJ (spec. Gew. = 1,7) entsteht bei 100—130° Jodäthyl. Weingeist (L.).

ylglykolsäure $C_3H_6O_3 = CH_2(OC_2H_5).CO_2H$.
r: SCHREINER, A. 197, 21.

ylester $CH_3.C_6H_5O_3$. Siedep.: 178,5° (i. D. bei 760 mm); spec. Gew. = 0,9850 0,9811 bei 4°, = 0,9380 bei 45°, = 0,9018 bei 80°.

ylester $C_2H_5.C_6H_5O_3$. Siedep.: 184,5° (i. D. bei 760 mm); spec. Gew. = 0,9760 0,9721 bei 4°, = 0,9230 bei 54°, = 0,8861 bei 90°.

ylester $C_3H_7.C_6H_5O_3$. Siedep.: 192° (i. D. bei 760 mm); spec. Gew. = 0,9778 0,9667 bei 22°, = 0,9195 bei 50°, = 0,8727 bei 85°.

ylglykolsäure $C_7H_{14}O_3 = CH_2(OC_6H_{11}).CO_2H$. *Bildung*. Aus Chloressig- Natriumisoamylat (HEINTZ, J. 1859, 360; SIEMENS, J. 1861, 449). — Flüssig; 35°; spec. Gew. = 1,003. In Wasser wenig löslich.

r: SIEMENS. — $Na.C_7H_{13}O_3 + 2H_2O$. Schmelzp.: 190—200°. — $K.A + H_2O$. Schief- Prismen. Schmelzp.: 200—210°. — Das Baryumsalz krystallisiert nicht (H.); - alz krystallisiert nicht und löst sich schwer in Wasser (H.). — $Hg.A_2$. Weißes Pul- $.A_2$. Blaugrüne Krystalle, sehr schwer löslich in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol. 110°. — $Ag.A$. Feine Nadeln, schwer löslich in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol. nter Zersetzung bei 110°.

ylester $C_2H_5.C_7H_{13}O_3$. Siedep.: 212°.

sterglykolsäureester $CH_2(NO_2).CO_2.C_2H_5$. *Bildung*. Aus Glykolsäureester terschwefelsäure (HENRY, A. ch. [4] 28, 424). — Flüssig; Siedep.: 180—182° n; spec. Gew. = 1,2112 bei 15°. Explodiert heftig in höherer Temperatur.

ylglykolsäureester $CH_2(C_2H_5O_2).CO_2.C_2H_5$. *Bildung*. Aus Chloressigester nem Natriumacetat bei 170° (HEINTZ, A. 123, 325) oder aus Monobromessig- alkoholischem Kaliumacetat (GAL, A. 142, 370). — Flüssig; Siedep.: 179°; spec. 0,9993 bei 17°. Löslich in viel Wasser. — Zerfällt mit wenig Aetzkalk, in der Alkohol und acetylglglykolsaures Calcium $[CH_2(C_2H_5O_2).CO_2]_2Ca + 2H_2O$. amatische Krystalle, sehr leicht löslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol. ch beim Kochen mit Aetzkalk in essigsaures und glykolsaures Salz. Das ent- Baryumsalz ist gummiartig.

lglykolsäureester giebt mit NH_3 Glykolanid und Acetamid. — Beim Destilliren m Kali zerfällt er in Essigäther und Glykolsäure; mit HBr entstehen C_2H_5Br und Bromessigsäure (GAL).

rglykolsäureester $CH_2(C_4H_9O_2).CO_2.C_2H_5$. *Bildung*. Aus Bromessigsäure- alkoholischem Kaliumbutyrat bei 100° (GAL, A. 142, 372). — Siedep.: 205 bis fällt beim Destilliren über festem Kali in Buttersäureester und Kaliumglykolat.

indung der Glykolsäure mit Chloral. Glykolsäuretrichloräthyliden-

$I_2Cl_2O_3 = \begin{matrix} CH_2O \\ \diagup \\ COO \end{matrix} > CH.CCl_3$. *Bildung*. Aus Glykolsäure und Chloral bei 120°

WALLACH, A. 193, 35). — Kleine Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 41—42°. z unzerstört flüchtig.

stitutionsprodukte der Glykolsäure. Bromglykolsäure siehe dibrom- Silber.

glykolsäure $CH_2(SH).CO_2H$. *Bildung*. Aus Sulfochloressigsäurechlorid $\begin{matrix} Cl \\ | \\ CH_2 \\ | \\ COCl \end{matrix}$ mit Zinn und Salzsäure (SIEMENS, B. 6, 659). Beim Eintragen von Chlor-

in eine concentrirte Lösung von (2 Mol.) KHS (CLAESSON, A. 187, 113); gleich- teht viel thiodiglykolsaures Salz, weil das Thioglykolat mit dem Chloracetat in tritt. $CH_2Cl.CO_2H + 2KHS = CH_2(SH).CO_2K + H_2S + KCl$ und $CH_2(SH).CO_2K + Cl.CO_2K = 8(CH_2.CO_2K)_2 + KCl$. Trägt man daher umgekehrt KHS in Chlor-

essigsäure ein, so wird natürlich noch mehr Thiodiglykolat gebildet. — Man concentriert die Lösung stark im Wasserbade, filtrirt das KCl ab und fällt die Beimengungen viel starkem Alkohol. — Thioglykolsäure entsteht ferner, neben Thiodiglykolsäure, Behandeln von Glyoxylsäure mit H_2S , in Gegenwart von Ag_2O (BÖTTINGER, A. 198,

beim Kochen von Thiohydantoin mit Barytwasser: $NH:CS \begin{matrix} CH_2 \\ \diagup \\ NH.CO \end{matrix} + H_2O = CH_2CO_2H + CN.NH_2$ (ANDREASCH, B. 12, 1385).

Die freie Säure ist ein mit Wasser, Alkohol und Aether mischbares Oel, das bei raschem Erhitzen zersetzt. Zweibasische Säure. Die sauren Salze der Alkalien oder Erden enthalten das Metall in der CO_2H -Gruppe, jene der schweren Metalle den SH-Rest. — Versetzt man die Lösung der Säure (oder die angesäuerte Lösung des Salzes) mit einem Tropfen Eisenchlorid (0,1% Eisen enthaltend) und dann mit Natriumhydroxyd zu alkalischer Reaktion, so entsteht eine dunkelrothe, ins Violette ziehende Färbung, die beim Schütteln mit Luft unter Sauerstoffabsorption noch intensiver wird (Reaktion der Thioglykolsäure; sehr empfindliche Reaktion auf Eisen). Thiodiglykolsäure zeigt keine Reaktion (ANDREASCH).

Salze: CLAEISSON. — $CH_2(SH).CO_2K + H_2O$. Kleine Nadeln, krystallisirt aus wasserfreier Lösung. — $(CH_2[SH].CO_2)_2Ba$. Gummiähnlich, in Alkohol unlöslich. — $CH_2 \begin{matrix} S \\ \diagup \\ CO_2 \end{matrix} Ba$ (charakteristisch). *Darstellung*. Aus dem Kaliumsalz mit NH_3 und $BaCl_2$; aus der Säure mit $Ba(OH)_2$. — In kaltem Wasser fast unlöslich. Wird durch CO_2 in $BaCO_3$ und $(CH_2[SH].CO_2)_2Ba$ zerlegt. — $Cd.C_2H_5SO_3$. Amorph oder undeutlich krystallinisch. — $Hg.(S.CH_2.CO_2H)_2$. *Darstellung*. Aus dem Kaliumsalz und $HgCl_2$. Lange Nadeln, fast unlöslich in kaltem Wasser, löslich in siedendem Wasser oder Alkohol (CL.; A.). Verbindet sich direkt mit Basen und Alkalien. — $Hg.(S.CH_2.CO_2)_2Ba + Hg(S.CH_2.CO_2H)_2$. Mikroskopische Krystalle, entstehen aus dem Quecksilbersalz und $BaCl_2$. — Ebenso $Hg_3(S.CH_2.CO_2)_6H_3Al$, $Hg_2(S.CH_2.CO_2)_4Pb$, $Hg(S.CH_2.CO_2)_2Pb$. — $Hg.(S.CH_2.CO_2)_2Hg$. Amorph oder undeutlich krystallinisch. — $Pb.C_2H_5SO_3$. Amorpher Niederschlag, der nach einiger Zeit krystallinisch wird. Unlöslich in verdünnter Essigsäure. — $Bi(S.CH_2.CO_2H)_3$. Gelber Niederschlag. Schmilzt bei $30-35^\circ$. — $Cu_2(SCH_2.CO_2)_2$. Weißer Niederschlag, löslich in Säuren und Alkalien. Aus der alkalischen Lösung fällt ein graues, amorphes Salz $Cu_2.(C_2H_5SO_3)_2Ba$. — $Ag.(S.CH_2.CO_2)Ag$. Entsteht als weißer, flockiger Niederschlag aus Thioglykolsäure oder ihrem Kaliumsalz und $AgNO_3$. — $Ag.SCH_2.CO_2H + AgNO_3$. *Bildung*. Beim Erwärmen von Senfölessigsäure mit überschüssigem $AgNO_3$. — feine Nadeln, im Wasser und verdünnten Säuren unlöslich (CLAEISSON, B. 10, 1354). — $(SCH_2.CO_2Ag)_2$. *Darstellung*. Durch Fällen von $Hg(SCH_2.CO_2H)_2$ mit $AgNO_3$. Weiß,

Aethylester $CH_2(SH).CO_2.C_2H_5$. *Bildung*. Beim Kochen von Thioglykolsäure mit absolutem Alkohol und einigen Tropfen H_2SO_4 . — Höchst widerlich riechend, in Wasser nicht unbeträchtlich löslich. Nicht unzersetzt flüchtig. Zerfällt bei dem Kochen in H_2S und Thiodiglykolsäureester $S(CH_2.CO_2.C_2H_5)_2$ (CLAEISSON). Mit Natriumalkoholat einen amorphen Niederschlag $CH_2(SNa).CO_2.C_2H_5$ (?), welcher mit C_2H_5J in Aethylthioglykolsäureester übergeht. — Eine alkoholische Lösung des Esters giebt mit (alkoholischem) Sublimat einen Niederschlag $ClHgS.CH_2.CO_2.C_2H_5$, der schwer in kochendem Alkohol löst und daraus in platten Nadeln krystallisirt. Der Niederschlag löst sich leicht in einer warmen alkoholischen Lösung von Thioglykolsäure und giebt dann dünne, zolllange Krystalle von $Hg.(S.CH_2.CO_2.C_2H_5)_2$, die sich in dem Alkohol in jedem Verhältniss lösen. Schmelzpt.: $56,5^\circ$ (WISLICENTZ, A. 146).

Nach HEINTZ, (A. 136, 241) entsteht Thioglykolsäureester beim Destilliren von Essigsäureester mit P_2O_5 . Derselbe riecht ätherisch, siedet bei $156-158^\circ$, ist wenig in Wasser und zerfällt beim Kochen mit Baryt im Alkohol und thioglykolsäure Baryum $[CH_2(SH).CO_2]_2Ba$.

Amid $CH_2(SH).CO.NH_2$. *Bildung*. Entsteht, neben Thiodiglykolsäureamid, beim Einleiten von H_2S in eine concentrirte alkoholische, mit etwas conc. NH_3 versetzte Lösung von Chloracetamid. Bleibt hierbei im Alkohol gelöst (SCHULZE, Z. 1865, 73). — büschelförmig vereinigte Prismen.

Methylthioglykolsäureester $(SCH_3).CH_2.CO_2.C_2H_5$. Entsteht bei der Einwirkung von Methylsulfid auf Jodessigsäureäthylester. $(CH_3)_2S + J.CH_2.CO_2.C_2H_5 = (SCH_3).CH_2.CO_2.C_2H_5 + CH_3J$ (LETTS, COLLIE, J. 1878, 685).

Aethylthioglykolsäure $CH_2(SC_2H_5).CO_2H$. *Bildung*. Beim Vermischen von alkoholischen Lösungen von Chloressigester und Natriummercaptid entsteht der Aethylthioglykolsäure. Derselbe wird durch Baryt im zugeschmolzenen Rohr zerlegt (CLAEISSON, Bl. 23, 444).

Die freie Säure ist ölig, leicht löslich in Alkohol und Aether, ziemlich in

Essigsäure. Lässt sich nur mit Wasserdämpfen unzersetzt verflüchtigen. Die Salze lösen sich sehr leicht in Wasser und Alkohol.

$K(CH_3(SO_2H_3).CO_2)$. Zerfließliche Krystallkrusten. -- $Mg.A_2 + 3H_2O$. Krystallinisch. -- $Na.A_2$. Nadeln. -- $Ba.A_2$. Nadeln; sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. -- $Zn.A_2 + 2H_2O$. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. -- $Cd.A_2 + H_2O$. Prismen; Schmelzp.: 85° . -- $Al.A_2 + 2H_2O$. Kleine violettrote Prismen; Schmelzp.: 90° . -- $Ni.A_2 + 2H_2O$. -- $Cu.A_2 + 2H_2O$. Rhombische Tafeln. Schmelzp.: 90° . -- $Ag.A + H_2O$. Krystallinischer Niederschlag.

Aethylester $CH_3(SO_2H_3).CO_2.C_2H_5$. Oel; Siedep.: $187-189^\circ$. Spec. Gew. = 1,0469 bei 14° . -- Beim Erhitzen mit C_2H_5J auf 120° erhält man das krystallisierte Jodür $J.S(CH_3H_3)_2.CO_2.C_2H_5$. Es giebt mit Ag_2O ein alkalisch reagirendes Produkt.

Amid $CH_3(SO_2H_3).CO.NH_2$. *Bildung.* Aus dem Aethylester und NH_3 . -- Lange, farblose Prismen. Schmelzp.: 44° . Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Isoamylthioglykolsäure $CH_3(SO_2H_{11}).CO_2H$ (CLAESSON, *Bl.* 23, 446). Oel.

Der Aethylester $CH_3(SO_2H_{11}).CO_2.C_2H_5$ siedet bei 230° ; spec. Gew. = 0,9797 bei Oelig.

Nitrosothioglykolsäure $C_2H_3NO_3S = (SH)CH(NO).CO_2H$. *Bildung.* Beim Kochen

von Nitrosothiohydantoin mit überschüssigem Barytwasser.
$$\begin{array}{c} \text{CS} \backslash \text{NH} \cdot \text{CH}(\text{NO}) \\ \text{NH} \cdot \text{CO} \end{array} + \text{H}_2\text{O}$$

$(SH)CH(NO).CO_2H + CN.NH_2$ (MALY, ANDREASCH, *B.* 13, 601). -- *Darstellung.* Man kocht 10–15 Minuten lang 1 Thl. Nitrosothiohydantoin mit 6 Thln. krystallisiertem Barytwasser und 40–80 Thln. Wasser. Der hierbei entstehende Niederschlag von basisch-nitrosothioglykolsäurem Baryum ist in Wasser sehr schwer löslich, in Barytwasser unlöslich. Er wird bei salzsäurehaltigem Wasser gelöst und die filtrirte Lösung mit NH_3 nicht völlig neutralisirt. Scheidet sich dann das Salz $Ba.C_2H_3NO_3S$ aus.

Die freie Säure bildet undeutliche Krystalle. Sie löst sich äußerst leicht in Aether und verpufft beim Erhitzen. Eisenchlorid erzeugt in einer Lösung der freien Säure eine dunkle Färbung, in Lösungen der Salze eine dunkelviolette Färbung (empfindliche Reaction). Nitrosothioglykolsäure ist sehr unbeständig: sie zersetzt sich in wässriger Lösung, nach kurzem Stehen, völlig in CO_2 und Rhodanwasserstoff. $C_2H_3NO_3S = CO_2 + (CNHS)O$. Die gleiche Zerlegung erleidet das Baryumsalz bei $120-140^\circ$.

$Ba.C_2H_3NO_3S + H_2O$. Krystallpulver. Schwer löslich in kaltem Wasser, etwas leichter in heissem, unlöslich in Alkohol. -- Das Bleisalz ist ein voluminöser, gelblichweißer Niederschlag, löslich in Essigsäure und in kochendem Wasser.

Aethylsulfoessigsäure $C_4H_7SO_4 = (C_2H_5).SO_2.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Aus aethylthioglykolsäurem Baryum und $KMnO_4$ (CLAESSON, *Bl.* 23, 447). Man versetzt die Lösung mit $ZnSO_4$, verdampft zur Trockne und zieht aus dem Rückstande das Zinksalz in Aether aus. Durch Behandeln mit H_2S erhält man daraus die freie Säure als Syrup. Die Salze lösen sich leicht in Wasser.

$KC_4H_7SO_4$. Kleine Tafeln (aus Alkohol). -- $Ba.A_2$. Warzen. -- $Cu.A_2 + 2H_2O$. Breite, rhombische Tafeln.

Der Aethylester $(C_2H_5).SO_2.CH_2.CO_2.C_2H_5$ entsteht aus Chloressigester und aethylthioglykolsäurem Natrium (CLAESSON, *J. pr.* [2] 15, 223). Nicht unzersetzt flüchtiges Oel.

Diglykolsäure $C_4H_6O_5 + H_2O = O \begin{array}{l} \text{CH}_2.CO_2H \\ \text{CH}_2.CO_2H \end{array} + H_2O$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Diäthylenalkohol (oder Triäthylenalkohol) mit Platinschwarz oder Salpetersäure (WERTZ, *Bl.* 1860, 194). Beim Kochen von Chloressigsäure mit Aetzkalk (WERTZ, *J.* 1861, 440), oder mit $Ba(OH)_2$, $Sr(OH)_2$, $LiOH$ (SCHREIBER, *J. pr.* [2] 13, 14).

Beim Kochen von Chloressigsäure mit Wasser und unlöslichen, zweisäurigen Oxyden (MgO , PbO) entstehen Glykolsäure und Diglykolsäure, mit $Sn(OH)_2$, $Al(OH)_3$ und $Zn(OH)_2$ nur Glykolsäure (SCHREIBER). -- Beim Erhitzen von Glykolsäure auf $200-240^\circ$ geht sehr wenig Diglykolsäure (HEINTZ). *Darstellung.* Man kocht 1 Thl. Chloressigsäure mit 3 Thln. $CaCl_2$, 10 Thln. H_2O und überschüssigem Kalk 10 Stunden lang, filtrirt, wäscht den gekauten Kalk mit CO_2 und verdunstet zum Syrup. Durch den Zusatz von 3 Vol. Aether zum Rückstande werden glykolsaures und diglykolsaures Calcium gefällt. Beim Umkrystallisiren des Niederschlages aus heissem Wasser krystallisirt zunächst diglykolsaures Salz (WERTZ, *J.* 144, 91).

Man kocht Chloressigsäure 12 Stunden lang mit Wasser und überschüssigem $LiOH$ (vielleicht ist Li_2CO_3 dazu verwendbar). Man fällt die eingedickte Lösung mit $Ca(NO_3)_2$ und zerlegt den Niederschlag mit H_2S (SCHREIBER).

Die freie Säure (aus dem Bleisalz mit H_2S gewonnen) bildet rhombische Prismen. Schmelzp.: 148° . In Wasser und Alkohol leicht löslich. Zerfällt beim Destilliren zum Theil in Glykolsäure, Trioxymethylen, CO , CO_2 (HEINTZ, *J.* 128, 129). Beim Erhitzen

mit rauchender HCl auf 120° entsteht Glykolsäure; beim Erhitzen mit HJ zunächst Glykolsäure und dann Essigsäure (HEINTZ, A. 130, 257). — Wird trocknes, diglykolsaures Calcium mit 6—8 Vol. H₂SO₄ auf 170—180° erhitzt, so entstehen CO und Trioxymethyl (HEINTZ, A. 138, 40). — Zerfällt beim Erhitzen mit Kali in Oxalsäure und Essigsäure (WÜRTZ). Mit PCl₅ erhält man Chloressigsäurechlorid.

Von den Salzen der Alkalien krystallisiren die neutralen Salze schwer, lösen sich leicht in Wasser und nicht in Alkohol. Die sauren Salze der Alkalien krystallisiren leicht und sind in Wasser schwerer löslich.

Salze: SCHREIBER; HEINTZ, J. 1861, 441. — (NH₄).C₄H₅O₆. Monokline Krystalle, 100 Thle. Wasser lösen bei 16° 3,26 Thle. Salz (HEINTZ, J. 1859, 363). — Li.C₄H₅O₆. 5 H₂O. Löslich in 2,2 Thln. Wasser bei 18,5° (SCHREIBER). — Na.C₄H₅O₆. Kleine Tafeln (HEINTZ, J. 1859, 363). — K.C₄H₅O₆. Rhombische Krystalle (H.). — K.Na.C₄H₄O₆ + 2 H₂O. Unlöslich in Alkohol (H.). — Mg.C₄H₄O₆ + 3 H₂O (H.). — Ca.C₄H₄O₆ + 6 H₂O. Krystallisirt aus heißer Lösung mit 3 H₂O (HEINTZ, A. 130, 267); krystallisirt mit 1 H₂O, 4 H₂O und 5 H₂O (MOHS, Z. 1866, 4). — Sr.C₄H₄O₆ + H₂O (H.); hält 4 H₂O (S.). — Ba.C₄H₄O₆ + H₂O. Löslich in 600 Thln. siedendem Wasser (S.). — Zn.C₄H₄O₆. Blättchen, krystallisirt in der Kälte mit 3 H₂O in schiefen, rhombischen Prismen (H.). — Pb.C₄H₄O₆. In Wasser schwer lösliche, mikroskopische Krystalle (H.). — Cu.C₄H₄O₆. Blauer Niederschlag, schwer löslich in Wasser (H.). — Ag.C₄H₄O₆. Weißer, körniger Niederschlag.

Aethylester (C₂H₅)₂.C₄H₄O₆. *Bildung.* Aus dem Silbersalz und C₂H₅J. — Erhitzen von Chloressigester mit trockner Soda auf 180—200° (HEINTZ, A. 141, 99). Aus glykolsaurem Natrium, Chloressigester und absolutem Alkohol bei 140°, neben Glykolsäureester (HEINTZ, A. 147, 200). Erhitzt man Chloressigester und Glykolsäureester auf 200—210°, so bildet sich C₂H₅Cl und ein Ester CH₂(OH).CO₂.CH₂.CO₂.C₂H₅, der mit Aetzkalk nur Glykolsäure liefert. — Siedet bei 240° unter einiger Zersetzung. Schwerer als Wasser. Löst sich in kochendem Wasser. Wird durch Basen in Alkohol und Diglykolsäure zerlegt. Der destillierte Ester färbt sich mit alkoholischem Iod roth (charakteristisch).

Amid C₄H₈N₂O₆ = C₄H₄O₆.(NH₂)₂. *Bildung.* Aus dem (nicht destillirten) Ester und alkoholischem NH₃ in der Kälte (HEINTZ, A. 144, 103). — Rhombische Krystalle; löst sich sehr leicht in heißem Wasser, sehr schwer in Alkohol. Zerfällt beim Erhitzen in NH₃ und Diglykolsäureimid. Geht beim Erhitzen mit Wasser im Rohr bei 100° in Diglykolaminsäure über. Alkalien spalten leicht in NH₃ und Diglykolsäure. Bildet mit HCl eine unbeständige Verbindung, welche durch Wasser in NH₄Cl und Diglykolsäure zerfällt.

Imid C₄H₅NO₆ = O.(CH₂.CO)₂.NH. *Bildung.* Bei der Destillation von diglykolsaurem Ammoniak (HEINTZ, A. 128, 134; WÜRTZ, J. 1863, 362). — Lange Nadeln, Schmelzp.: 142°; löslich in 57 Thln. Wasser bei 14°. Schwer löslich in kaltem Alkohol oder Aether. Geht durch warmes Barytwasser in Diglykolaminsäure, durch concentrirte Kali aber sofort in Diglykolsäure über. Verbindet sich nicht mit HCl. — Ag.C₄H₅NO₆. *Bildung:* Aus Diglykolimid, AgNO₃ und NH₃. — Krystallblätter.

Diglykolaminsäure O<CH₂.CO.NH₂. *Bildung.* Beim Erhitzen von Diglykolaminsäureamid mit Wasser auf 100°. — *Darstellung.* Man trägt Diglykolamid in eine concentrirte Lösung der äquivalenten Menge Baryt ein, fällt mit CO₂ und verdunstet das Filtrat bei sehr gelinder Wärme. Man entzieht dem Rückstande durch kochenden Alkohol diglykolaminsaures Ammoniak und Diglykolamid. Den Rest löst man in Wasser und fällt mit Alkohol diglykolaminsaures Baryum (HEINTZ, A. 128, 140).

Die freie Säure bildet rhombische Prismen. Sie ist in Wasser und Alkohol ganz leicht löslich. Schmelzp.: 135°. Wird beim Kochen mit Aetzkalk gespalten in Ba(C₄H₅NO₄)₂ + H₂O. Krystalle, löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

Thiodiglykolsäure S(CH₂.CO₂H)₂. *Bildung.* Beim Versetzen einer Lösung chloressigsäurem Ammoniak in dem doppelten Volumen absoluten Alkohols mit alkoholischer Lösung von (NH₄)₂S (SCHULZE, Z. 1865, 73). — *Darstellung.* Man digerirt chloressigsäures Calcium 8 Stunden lang mit überschüssigem Ca(SH)₂ (durch Sättigen von Calciummilch mit H₂S bereitet), unter Einleiten eines schwachen H₂S-Stromes. Man fällt mit CO₂ und reinigt das Calciumsalz durch Auflösen in heißem, starken Alkohol (SCHREIBER, J. pr. 1863, 472). Um die Säure zu gewinnen, fällt man das rohe Ammoniaksalz mit Bleizucker und löst den Niederschlag mit H₂S. — Man kocht die Lösung von (2 Mol.) chloressigsäurem Calcium mit (1 Mol.) K₂S, entfernt das meiste KCl durch Eindampfen und fällt endlich mit Bleizucker (ANDREASCH, B. 12, 1390).

Rhombische Tafeln. Schmelzp.: 129°. Löslich in 2,37 Thln. Wasser bei 18°. 1

Alkohol. Salpetersäure oxydirt zu Schwefelsäure und Oxalsäure. Wird von Kohle, zu Essigsäure reducirt (SCHULZE, Z. 1866, 184). — Zersetzt sich beim Er-

hitzen: SCHULZE, Z. 1865, 77. — Das neutrale Ammoniaksalz bildet zerfließliche Krystalle, die aus wässriger Lösung durch Alkohol gefällt werden. — Das saure Ammoniaksalz bildet rhombische Krystalle. — $K_2C_4H_4SO_4 + H_2O$. Zerfließliche Prismen, unlöslich in Alkohol. — $K_2C_4H_4SO_4$. In Wasser viel schwerer löslich, als das neutrale Salz. — $CaC_4H_4SO_4$. Löslich in 48,6 Thln. Wasser bei 21° (SCHRIBER). — $BaC_4H_4SO_4$. Krusten, ziemlich schwer löslich. — $BaC_4H_4SO_4 + 5H_2O$ (SCHULZE, Z. 1866, 184). — $Zn.C_4H_4SO_4 + 4H_2O$. Tafeln, schwer löslich in Wasser. — $Pb.C_4H_4SO_4$. Krystallinischer Niederschlag, fällt aus kochendem Wasser in Blättchen. — $Pb.C_4H_4SO_4 + PbO$. Krystallinisch. — $Pb.C_4H_4SO_4 + H_2O$. Krystallinischer Niederschlag (S., Z. 1866, 184). — $Ag_2.C_4H_4SO_4$. Flockiger, krystallinischer Niederschlag.

Acetylester $(C_2H_5)_2C_4H_4SO_4$. *Bildung*. Aus der Säure mit Alkohol und HCl. — Aus Chloroessigester und alkoholischem KHS (WISLICENS, A. 146, 153). Schmp.: $267-268^\circ$ (cor.). Es gelang HEINTZ (A. 140, 226) nicht, in dem Ester den Wasserstoff gegen Sauerstoff auszutauschen.

Thioacetylester $C_4H_4N_2SO_2 = C_4H_4SO_2(NH_2)_2$. *Bildung*. Aus Chloroessigsäureamid und $(NH_4)_2S$ in alkoholischer Lösung (SCHULZE, Z. 1865, 73). — Kleine Krystalle, wenig löslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol. Entwickelt mit Natron oder Baryt erst beim Kochen Ammoniak.

Thioacetamid $C_4H_4NSO_2 = S(CH_2CO)_2NH_2$. *Bildung*. Beim Erhitzen von saurem thioacetamidem Ammoniak auf $180-200^\circ$ (SCHULZE, Z. 1866, 182). — Dünne Nadeln oder Blättchen. Schmelzp.: 128° . Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem. Barytwasser, in der Kälte in Thiodiglykolaminsäure, beim Kochen in Thiodiglykolamid übergeführt. Sublimirt unzersetzt. — $Ag.C_4H_4NSO_2$. Flockiger Niederschlag, löslich in Wasser.

Thiodiglykolaminsäure $C_4H_4NSO_2 = S \begin{matrix} \diagup CH_2CO.NH_2 \\ \diagdown CH_2CO.OH \end{matrix}$. *Bildung*. Beim Erhitzen von saurem thioglykolsaurem Ammoniak auf 145° . — Aus dem Imid durch Verdünnen einer warmen, concentrirten Lösung der äquivalenten Menge Baryt (SCHULZE, Z. 1865, 73). — Prismen. Schmelzp.: 125° . Geht bei stärkerem Erhitzen in das Imid über. In kaltem Wasser schwer löslich, leicht in heißem.

$H_4NSO_2 + H_2O$. Kleine Nadeln. — $Ba(C_4H_4NSO_2) + H_2O$. Nadelchen, in Wasser schwer löslich; wird daraus durch Alkohol gefällt. — $Ag.C_4H_4NSO_2$. Krystallisirt aus Wasser in Nadeln. — Das Baryumsalz wird durch Bleizucker und essigsaures Kupfer nicht gefällt.

Thiodiglykolsäure $Se(CH_2CO)_2H$. *Bildung*. Das Ammoniaksalz entsteht aus saurem Ammoniak und $(NH_4)_2Se$ in alkoholischer Lösung (SCHULZE, ULRICH, Z. 1865, 73). — Die freie Säure krystallisirt in großen, monoklinen Tafeln (ARZRUINI, J. 1877, 694). Das Ammoniaksalz ist in Alkohol unlöslich; das Kupfersalz ist ein blaugrüner, krystallinischer Niederschlag.

Amid wird aus Chloracetamid und alkoholischem $(NH_4)_2Se$ erhalten. — Prismen, in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich.

Propionsäuren (Milchsäuren) $C_3H_6O_3$.

Optisch sind nur zwei isomere Säuren $C_3H_6O_3$ möglich: $CH_3CH(OH)CO_2H$ — Lactonsäure, Aethylidenmilchsäure und $CH_3(OH)CH_2CO_2H$ — β -Oxypropionsäure. — Milchsäure. Es existiren aber 4 Säuren $C_3H_6O_3$: optisch-aktive und optisch-inaktive Lactonsäure, Aethylidenmilchsäure und Hydrakrylsäure.

Propionsäure (gewöhnliche, inaktive Aethylidenmilchsäure). *Vorkommen*. Im Opium (SMITH, J. 1865, 633; BECHANAN, B. 3, 182). — *Bildung*. Bei „Milchsäuregährung“ von Milch-, Rohr-, Traubenzucker, daher auch im Sauerkraut, in Gärungssäften u. s. w. — Aus Alanin und salpetriger Säure (STRECKER, A. 75, 27 u. 28). — In der Oxydation von Propylenglykol (WÜRTZ, A. 105, 206; 107, 192). — Durch Reduktion von α -Chlorpropionsäure (oder α -Brompropionsäure) (FRIEDEL, MACHUCA, A. 120, 121). — Alkalien (WÜRTZ). — Bei der Reduktion von Brenztraubensäure $C_3H_4O_3$ mit Zinkamalgam, HJ (WISLICENS, A. 126, 227), oder mit Zink (DEBBS, A. 127, 332). — Dehydrochloräthyl mit KCy bei 100° und Zerlegen des Produktes mit Aetzkali. — Stehenlassen eines Gemenges von Aldehyd, Blausäure und Salzsäure in der Kälte (WISLICENS, A. 128, 13 u. 22). — Beim Erhitzen von Dichloraceton mit 20 Vol.

Wasser auf 200° (LINNEMANN, ZOTTA, A. 159, 247). — Beim Kochen von Trauben mit Natronlauge (HOPPE-SEYLER, B. 4, 346). — Beim Schmelzen von Glycerin Aetzkali (HERTER, B. 11, 1167). — *Darstellung.* Die Milchsäuregärung des Zuckers nur in einer neutralen Lösung vor sich. Daher setzt man dem gärenden Gemisch Kreid Zinkweiß zu. 6 Thle. Rohrzucker werden mit $\frac{1}{144}$ Thl. Weinsäure in 35 Thln. saurem Wasser gelöst. Nach 2 Tagen fügt man $\frac{1}{18}$ Thl. faulen Handkäse, 8 Thle. saure Milch 2 $\frac{1}{2}$ Thle. Zinkweiß hinzu. Die Mischung bleibt 8—10 Tage lang unter häufigem Umrühren bei 40—45° stehen. Dann wird alles zum Kochen erhitzt, filtrirt und das ausgeschiedene Salz aus Wasser umkrystallisirt. Man zerlegt es durch H_2S und trennt die freie Milch vom beigemengten Mannit durch Ausschütteln mit Aether (BENSCH, A. 61, 174; LAUR, A. 113, 242). — Man mengt: 3 Thle. Milchzucker mit $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$ Thl. kleberreichem Mel, 1 Esslöffel voll Bierhefe, 6 Thln. krystallisirter Soda und 36 Thln. Wasser. Ist die Gärung gelaufen, so wird Rohrzucker nachgegeben (HARZ, J. 1871, 561). — Vgl. Darstellung der Milchsäure (S. 197).

Syrup; spec. Gew. = 1,2485 bei 15° (gegen Wasser von 4°) (MENDELEJEV, J. 1869, 10). — Mischt sich mit Alkohol und Wasser. Löst sich wenig in Aether. Erstarrt bei —24°. Zerfällt beim Destilliren in H_2O , Laktid, Aldehyd, CO und CO_2 . Beim Erhitzen mit verd. H_2SO_4 auf 130° entstehen Aldehyd und Ameisensäure: $C_3H_5O_3 = CH_2O + CH_2O_2$ (ERLENMEYER, Z. 1868, 343). Bei der Oxydation mit Chromsäure entstehen Essigsäure und CO_2 (DOSSIOS; CHAPMAN; SMITH); mit Braunstein (oder CrO_3) und H_2SO_4 erhält man Aldehyd und CO_2 (LIEBIG); mit Braunstein und HCl: Chloral (STÄDELER, A. 69, 333). Salpetersäure oxydirt zu Oxalsäure. Elektrolyse von concentrirter Kaliumlaktatlösung werden Aldehyd und CO_2 (KOLBE, A. 113, 244). Von HJ wird Milchsäure zu Propionsäure reducirt (LAUR, A. 113, 217). Verbindet sich mit conc. HBr zu α -Brompropionsäure (KEKULÉ, A. 113, 16). — Brom wirkt bei 100° völlig zerstörend ein (BEILSTEIN, A. 120, 227). Einwirkung von Brom auf eine ätherische Milchsäurelösung entsteht tribrompropionsaures Aethyl (WICHELHAUS, A. 143, 10; KLIMENKO, Z. 8, 125). — Bei Erhitzen von Calciumlaktat mit überschüssigem Natronkalk werden Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Capronsäure und feste Fettsäuren gebildet. Man erhitzt Calciumlaktat mit (3 Thln.) KHO auf 280°, so entstehen Essigsäure, Propionsäure, Ameisensäure, Oxalsäure, wenig Buttersäure und feste Fettsäuren (HOPPE, H. 3, 186). Beim Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure wird Methylendisulfonsäure (STRECKER, A. 118, 290). — PCl_5 und Calciumlaktat liefern α -Chlorpropionsäure (WÜRTZ, A. 107, 195). — Milchsaurer Kalk geht, mit faulem Käse in Berührung, in Calciumbutyrat über; zugleich entweichen Wasserstoff und Kohlensäure (vgl. I. J. 1862, 477). Bei Gegenwart von Spaltpilzen entstehen Propionsäure (FITZ, B. 12, 479; STRECKER, A. 92, 80), Essigsäure und zuweilen Normalvaleriansäure (FITZ, B. 13, 1309). Auch bei der Gärung von Calciumlaktat durch das PASTEUR'sche Säureferment erhält man Buttersäure, Propionsäure, Normalvaleriansäure und etwas Alkohol (FITZ, B. 13, 1310).

Salze: ENGELHARDT, MADDRELL, A. 63, 88; BRÜNING, A. 104, 192. — Natriumlaktat ist unkrystallisirbar und verliert in der Wärme NH_3 . — $Na.C_3H_5O_3$. Löst sich in absolutem Alkohol durch Aether gefällt. Amorph, zerfließlich. — Trägt man das geschmolzene Salz (bei 130—150°) Natrium ein, so entsteht das zweibasische $C_3H_4Na_2O_3$, eine zerfließliche Masse, löslich in absolutem Alkohol, welche durch 1 Mol. NaOH und $CH_3.CH(OH).CO_2Na$ zerfällt (WISLICENUS, A. 125, 49). — $Mg(C_3H_5O_3)_2$. Löslich in 28 Thln. kaltem und in 6 Thln. kochendem Wasser. Unlöslich in Weingeist. — $Ca(C_3H_5O_3)_2 + 5H_2O$. Krystallkörner, löslich in 9,5 Thln. kaltem Wasser, in jedem Vol. in kochendem. Unlöslich in kaltem Alkohol. Verliert bei 100° das Krystallwasser. Bei 150° verliert das trockne Calciumlaktat 1 Mol. H_2O und geht in $Ca.C_6H_8O_5 = O \begin{matrix} \diagup CH_2 \\ \diagdown CH_2 \end{matrix}$ (= dilaktylsaures Salz?) über, das in Alkohol viel schwerer löslich ist als Calciumlaktat (FRIEDEL, WÜRTZ, A. ch. [3] 63, 114). Bei der trocknen Destillation von Calciumlaktat stehen Akrylsäure, Phenol u. a. (CLAUS, A. 136, 287). — $Ca(C_3H_5O_3)_2.K.C_3H_5O_3$. (M. 1869, 10). Oktaeder. Aus der Lösung in warmem Wasser krystallisirt Calciumlaktat (STRECKER, A. 118, 352). — $Ca(C_3H_5O_3)_2.Na(C_3H_5O_3) + 2H_2O$. Körner (STRECKER). — $Cl.Ca(C_3H_5O_3)_2$. Prismen, sehr leicht löslich in Wasser und kochendem Weingeist (E., M.). — Doppelcalciumformiat $CHO_2.Ca.C_3H_5O_3 + CaCl_2 + 10H_2O$. Lange Nadeln, sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (BÖTTINGER, A. 188, 329). — $Sr.(C_3H_5O_3)_2 + 3H_2O$. Krystalle. — $Ba(C_3H_5O_3)_2 + 2C_3H_6O_3$. Krystalle. — $Zn(C_3H_5O_3)_2 + 3H_2O$. Krusten rhombischer Form (SCHABUS, J. 1854, 405); 1 Thl. des wasserfreien Salzes löst sich in 58,7 Thln. Wasser bei 8° (BUFF, A. 140, 160); in 55,97 Thln. bei 10° (WISLICENUS, A. 126, 228); in 15° (STRECKER, A. 105, 316); in 6 Thln. kochendem Wasser; fast unlöslich in

Behandeln mit Alkohol zum Theil in das amorphe Salz $Zn(C_3H_5O_3)_2 + H_2O$ in der Luft zerfließt und wieder das krystallisirte Salz (mit $3H_2O$) bildet (KL. 12, 98). — $Zn(C_3H_5O_3)_2 \cdot 2Na(C_3H_5O_3) + 2H_2O$ (STRECKER). — $Zn(C_3H_5O_3)_2 \cdot Zn(C_3H_5O_3)_2 + 3NH_3$ (LUTSCHAK, B. 5, 30). — $Cd(C_3H_5O_3)_2$. Löslich in 10 Thln. in 8 Thln. kochendem Wasser (E., M.). — $Hg_2(C_3H_5O_3)_2$. Prismen, sehr leicht zerbröckelt (BRÜNING); wird durch Kochen von wässriger Milchsäure mit HgO erhalten, rasch entweicht. Durch Versetzen von Natriumlaktat mit $Hg_2(NO_3)_2$ erhielten E. und F. Krystalle $Hg_2(C_3H_5O_3)_2 + H_2O$, schwer löslich in Wasser. — $Sn.C_3H_5O_3$. Krystallinisch, unlöslich in Wasser. Wird durch Fällen von $Na.C_3H_5O_3$ mit $SnCl_2$ erhalten. — $Pb.C_3H_5O_3$ (MOLDENHAUER, A. 131, 333). — $UO_2.C_3H_5O_3$. Körnige Krystalle (ENGELHARDT, A. 65, 367; BRÜNING). — $(UO_2)_2.C_3H_5O_3$. Leicht lösliche Krusten. — $Mn(C_3H_5O_3)_2 + 3H_2O$. Monokline Krystalle. — $Fe(C_3H_5O_3)_2$. Gelblichgelbe Nadeln; Löslich in 48 Thln. Wasser bei 10° und in 12 Thln. kochendem. Starkem Alkohol. — *Darstellung*: Man löst Eisenfeilspäne in Milchsäure oder giebt unregelmäßig während der Gährung Eisenfeile zu. — Man versetzt das Baryumsalz mit H_2O und fällt das Filtrat mit Alkohol. — $Co(C_3H_5O_3)_2 + 3H_2O$. — $Ni(C_3H_5O_3)_2 + 3H_2O$. — $Co(C_3H_5O_3)_2 + 2H_2O$. Monokline Tafeln (SCHABUS). Löslich in 6 Thln. kaltem, und in kochendem Wasser, in 115 Thln. kaltem, in 26 Thln. kochendem Alkohol. Zerfällt bei 10° in CO_2 , Aldehyd und Laktid (ENGELHARDT, A. 70, 249). — $Cu.C_3H_5O_3$. Löslich in Wasser. — $Ag.C_3H_5O_3 + H_2O$. Nadeln; löslich in 20 Thln. kaltem Wasser. Schwerlich in heißem Alkohol, unlöslich in kaltem. Schmilzt bei 100° . Hält $\frac{1}{2}H_2O$ (Z. 12, 97). — Die freie Milchsäure, sowie ihr Zink- und Eisensalz werden in der Medicin benutzt.

Die Salze werden durch Wasser sofort zersetzt. Sie verbinden sich mit Chlorcalcium (EINER, A. 197, 12).

ester $CH_3.C_3H_5O_3$. Siedep.: $144,8$ (i. D. bei 760 mm). Spec. Gew. = $1,1180$ bei 19° ; = $1,0280$ bei 80° ; = $1,0176$ bei 90° (SCHREINER).

ester $C_2H_5.C_3H_5O_3$. *Bildung*. Bei der Destillation von Calciumlaktat mit kohlensaurem Kalium (STRECKER, A. 91, 355); aus Milchsäure, die vorher auf 140° erhitzt wurde (BRÜGGEN, A. 148, 227), und absolutem Alkohol bei 170° (FRIEDEL, A. ch. [3] 63, 102). — *Darstellung*: Man leitet den Dampf von absolutem Alkohol über auf $170-180^\circ$ erhitzte Milchsäure (WISLICENS, A. 125, 58). — Flüssig; Siedep.: 170 bei 760 mm. Spec. Gew. = $1,0546$ bei 0° ; = $1,0308$ bei 19° ; = $0,9854$ bei 91° (SCHREINER). Mit Wasser mischbar.

$C_3H_5O_3 + CaCl_2$. Krystallkörner. Beim Erhitzen entweicht Milchsäureester.

Er verbindet sich mit Milchsäureester zu $CCl_3.CH(OH).O.CH(CH_3).CO_2.C_2H_5$ (?). Flüssigkeit, welche mit PCl_5 ein nicht flüchtiges Oel Tetrachloräthylmilchhylester $CCl_3.CHCl.O.CH(CH_3).CO_2.C_2H_5$ (spec. Gew. = $1,42$ bei 11°) liefert (1874, 511).

Säureanhydrid $C_6H_{10}O_8 = CH_3.CH(OH).CO_2.CH(CH_3).CO_2H$. *Bildung*. Aus Milchsäure auf $130-140^\circ$ (PELOUZE, A. 63, 112), und auch schon bei niedrigerer Kälte (WISLICENS, A. 164, 181). Aus Kaliumlaktat und α -Brompropionat auf 120° (BRÜGGEN, Z. 1869, 338). — Blassgelbe, amorphe Masse, kaum löslich in Wasser, leicht in Alkohol oder Aether. Einbasische Säure, deren Salze höchst sauer sind. Geht mit Alkalien in Berührung sofort in Milchsäure über. Ammoniak, die ätherische Lösung geleitet, giebt einen Niederschlag von Ammoniumlaktat, Laktamid $C_3H_5O_3.NH_2$ in Lösung bleibt (WISLICENS, A. 133, 257).

$(C_3H_5O_3)_2 = CH_3 \begin{matrix} \nearrow CO.O.CH.CH_3 \\ \searrow CH.O.CO \end{matrix}$. *Bildung*. Bei der Destillation von

— *Darstellung*. Man leitet anhaltend trockne Luft durch auf 150° erhitzte Milchsäure (WISLICENS, A. 167, 318). — Monokline Tafeln. Schmelzp.: $124,5^\circ$ (WISLICENS); 125° bei 757 mm (HENRY, B. 7, 755). Dampfdichte: $4,81$ (ber. = $4,96$). In Wasser kaum löslich, geht, lange mit Wasser in Berührung, in Milchsäure über. Ammoniakgas erzeugt Laktamid.

Laktamid $CH_3.CH(OH).CO.NH_2$. *Bildung*. Aus Milchsäureester und Ammoniakgas (EINER, A. 104, 197); beim Sättigen von Laktid (WÜRTZ, FRIEDEL, A. ch. [3] 63, 102) mit Milchsäureanhydrid (WISLICENS) mit Ammoniakgas. — Strahlig-krystallinisch, leicht löslich in Wasser und Weingeist. Schmelzp.: 74° . Nimmt keine Metall-

äthylamid $CH_3.CH(OH).CO.N(C_2H_5)_2$. *Bildung*. Aus Laktid und wasserfreiem Ammoniak (WÜRTZ, FRIEDEL). — Krystalle. Schmelzp.: 48° ; siedet unzersetzt bei 200° .

Laktimid $\text{CH}_3\text{CH} \begin{smallmatrix} \text{NH} \\ \diagup \\ \text{CO} \end{smallmatrix}$ s. S. 295.

Milchsäurenitril (Blausäurealdehyd) $\text{CH}_3\text{OH}(\text{OH})\text{CN}$. — *Darstellung.* Gleich Volume Aldehyd und wasserfreier Blausäure bleiben 10—12 Tage bei 20—30° stehen (SMITH, GAUTIER, Z. 1867, 660). — Flüssig. Siedet nicht ganz unersetzt bei 182—184°. Bei —21° flüssig. In Wasser und absolutem Alkohol in jedem Verhältniss löslich. Die Lauge spaltet in Blausäure und Aldehyd (resp. Aldehydharz). Zerfällt mit conc. Salzsäure in Salmiak und Milchsäure.

Methylmilchsäure $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_3 = \text{CH}_3\text{CH}(\text{OCH}_3)\text{CO}_2\text{H}$. *Bildung.* Der Methyläther dieser Säure $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OCH}_3)\text{CO}_2\text{CH}_3$ entsteht aus Dinatriumlaktat $\text{Na}_2\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_3$ und Methyljodid (WISLICENUS, A. 125, 53), neben dem Na-Salze $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OCH}_3)\text{CO}_2\text{Na}$. — Der Acetäther entsteht aus α -Brompropionsäureester und $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ (SCHREINER, A. 197, 13). Das Silbersalz $\text{AgC}_4\text{H}_7\text{O}_3$ ist amorph, leicht löslich in Wasser. — Die freie Säure bildet einen Syrup, der sich mit Wasserdämpfen verflüchtigt.

Aethylester $\text{C}_2\text{H}_5\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_3$. Siedep.: 135,5° (i. D. bei 760 mm); spec. Gew. = 0,9765 bei 18°; = 0,9280 bei 66°; = 0,8002 bei 94° (SCHREINER, A. 197, 13).

Aethylmilchsäure $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_3 = \text{CH}_3\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{CO}_2\text{H}$. *Bildung.* Der Aethyläther entsteht aus α -Chlorpropionsäureester und Natriumalkoholat (WÜRTZ, A. ch. [3] 59). Das Natriumsalz entsteht aus Jodoform und Natriumalkoholat, neben CH_3I und Acrylnitril (BUTLEROW, A. 114, 204; 118, 325). — Aethylmilchsäure ist flüssig, siedet nicht unersetzt bei 195—198°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether. Wird aus der ätherischen Lösung durch CaCl_2 u. s. w. ölig abgeschieden. Zerfällt mit conc. HJ bei 100° in $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ und Milchsäure, resp. Propionsäure.

Salze: BUTLEROW, A. 114, 207; MARKOWNIKOW, KRESTOWNIKOW, Z. 12, 4. Das Calciumsalz $\text{Ca}(\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. Flache Prismen oder kugelförmige Aggregate. Ist bei 100° wasserlöslich in Wasser. — Das Zinksalz ist gummiartig. — AgA (charakteristisches Salz). Sehr feine seidenglänzende Nadeln, ziemlich löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in heissem Wasser.

Aethylester $\text{C}_2\text{H}_5\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_3$. *Bildung.* Aus Milchsäureester durch Behandlung mit Kalium und $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ (WÜRTZ, FRIEDEL). — Flüssig. Siedep.: 155° (i. D. bei 760 mm). Spec. Gew. = 0,9498 bei 0°; = 0,9326 bei 19°; = 0,8862 bei 64°; = 0,7804 bei 94° (SCHREINER, A. 197, 21). Unlöslich in Wasser. Zerfällt beim Kochen mit Kalilauge in Alkohol und äthylmilchsaures Salz.

Amid $\text{CH}_3\text{OH}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{CO}\cdot\text{NH}_2$. *Bildung.* Aus dem Ester und alkoholischem Ammoniak (WÜRTZ, A. ch. [3] 59, 174). — Blätter; Schmelzp.: 62—63°; Siedep.: 170°. Löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Wird durch Kali in NH_3 und Aethylmilchsäure gespalten.

Salpetermilchsäure (Nitromilchsäure) $\text{C}_3\text{H}_5\text{NO}_3 = \text{CH}_3\text{CH}(\text{O}\cdot\text{NO}_2)\text{CO}_2\text{H}$. *Bildung.* Beim Lösen von Milchsäure in einem Gemisch von conc. HNO_3 und conc. H_2SO_4 und Fällen mit Wasser (HENRY, B. 3, 532). — Dickes Oel. Spec. Gew. = 1,35 bei 15°. In Wasser wenig löslich, sehr leicht in Aether. Zerfällt schon bei gewöhnlicher Temperatur in Blausäure und Oxalsäure (HENRY, B. 12, 1837). $\text{C}_3\text{H}_5\text{NO}_3 = \text{HCN} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$.

Aethylester $\text{CH}_3\text{CH}(\text{NO}_2)\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$. *Bildung.* Aus Milchsäureester und Salpetersäure (HENRY). — Flüssig; siedet unersetzt bei 178°. Spec. Gew. = 0,91 bei 13°.

Acetylmilchsäure $\text{CH}_3\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)\text{CO}_2\text{H}$. *Darstellung.* Durch Erhitzen des Acetäthers mit dem doppelten Volumen Wasser 2—3 Stunden lang auf 150° (WISLICENUS, A. 125, 60). — Syrup, sehr leicht löslich in Wasser. Kann nur mit Wasserdämpfen unverändert verflüchtigt werden. Zerfällt, anhaltend mit Wasser gekocht, schneller beim Erhitzen mit Basen, in Essigsäure und Milchsäure. Die Salze zersetzen sich sehr leicht.

$\text{Ba}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_4)_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ (im Vacuum getrocknet). Gummiartig; sehr leicht löslich in Wasser. — ZnA_2 . Gummiartig; zerfällt in wässriger Lösung sehr leicht in milchsaures und essigsaures Zink.

Aethylester $\text{CH}_3\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$. *Bildung.* Aus Milchsäureäthylester und Chloracetyl (WISLICENUS). — Flüssig. Siedep.: 177° bei 733 mm. Spec. Gew. = 0,91 bei 17°. Mit Wasser nicht mischbar.

Butyrylmilchsäureester $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_4 = \text{CH}_3\text{CH}(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2)\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$. *Bildung.* Aus α -Chlorpropionsäureester und Kaliumbutyrat in alkoholischer Lösung (WÜRTZ, A. 125, 235). — Siedep.: 208°; spec. Gew. = 1,024 bei 0°.

Trichlormilchsäure mit Essigsäureanhydrid (PINNER, FUCHS, B. 10, 1061). — Krystal gut aus Benzol. Schmelzp.: 65°.

Amid $\text{CCl}_3\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)\text{CO.NH}_2$. *Bildung*. Die Lösung von Chloral-Cyan (S. 266) in möglichst wenig Eisessig wird allmählich mit der dreifachen Menge H_2SO_4 und nach einigen Tagen mit Wasser versetzt und dann mit Aether ausgesch (PINNER, FUCHS, B. 10, 1060). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 94—95°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, schwerer in Benzol. Schwer löslich in kaltem Wasser.

Chloralid (Trichlormilchsäure-Trichloräthylidenester) $\text{C}_5\text{H}_2\text{Cl}_3\text{O}_3 = \text{CCl}_3\text{CH}(\text{CO})\text{CH}(\text{CO})\text{CCl}_3$. *Bildung*. Bei der Einwirkung rauchender Schwefelsäure auf Chloral (STÄDELER, A. 61, 104). $3\text{C}_2\text{HCl}_3\text{O} = \text{C}_5\text{H}_2\text{Cl}_3\text{O}_3 + \text{CHCl}_3$ und $\text{CHCl}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HCl} + 2\text{SO}_3\text{HCl}$ (GRABOWSKY). Beim Erhitzen von Trichlormilchsäure mit freiem Chloral auf 150—160° (WALLACH, A. 193, 1). (Trichlormilchsäure verbindet nicht mit Acet-, Valer- oder Benzaldehyd). — *Darstellung*. Man erwärmt wasserfreies Chloral mit dem gleichen Volumen rauchender Schwefelsäure, bis SO_2 auftritt (KEKULÉ, A. 105). Man kocht 1 Thl. rauchende Schwefelsäure mit 3 Thln. Chloral, bis die Temperatur ansteigt (GRABOWSKY, B. 8, 1433). — Chloralhydrat wird mit dem 3fachen Volumen Wasser auf das spec. Gew. = 1,84 — 1,85 gebrachten Gemenges von englischer und fester rauchender Schwefelsäure übergossen und schwach erwärmt, bis das Chloral eben zu destilliren beginnt. Dann entfernt man die Flamme, schüttelt das Gemenge, und sobald die Temperatur auf 80° gesunken ist, erhitzt man wieder bis gegen 100°. Dies wird so oft wiederholt, ölige Tropfen (im Kolbenhalse) bemerklich machen. Dann lässt man erkalten, gießt in Wasser und krystallisirt aus Aether um (WALLACH). — Krystallisirt aus absolutem Aether in monoklinen Prismen. Schmelzp.: 114—115°; Siedep.: 272—273° (WALLACH). Dampfdichte = 11,30 bei 300° (ber. = 11,15) (GRABOWSKY). Unlöslich in Wasser, leicht in wenig in kaltem Alkohol. Zerfällt beim Kochen mit Kali in Chloroform und Ameisensäure. — Beim Erhitzen mit Alkohol auf 140—150° entstehen Chloralalkohol und Trichlormilchsäureester. Von Zink und Salzsäure wird es in alkoholischer Lösung zu Dichlorakrylsäure und Aldehyd reducirt (WALLACH).

Trichlormilchsäure-Tribromäthylidenester $\text{C}_5\text{H}_2\text{Br}_3\text{Cl}_3\text{O}_3 = \text{CCl}_3\text{CH}(\text{CO})\text{CH}(\text{CO})\text{CBr}_3$ (WALLACH, A. 193, 53). *Bildung*. Aus Trichlormilchsäure und Bromal. — Monokline Krystalle. Schmelzp.: 149—150°.

Trichlormilchsäure-Butyrchloralid $\text{C}_7\text{H}_6\text{Cl}_6\text{O}_3 = \text{CCl}_3\text{CH}(\text{CO})\text{CH}(\text{CO})\text{CH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}$. *Bildung*. Aus Trichlormilchsäure und Butyrchloral bei 125—130° (WALLACH, A. 193, 47). — Prismen. Schmelzp.: 106—107°.

β-Brommilchsäure $\text{C}_3\text{H}_5\text{BrO}_3 = \text{CH}_2\text{Br.CH}(\text{OH}).\text{CO}_2\text{H}$. *Bildung*. Durch Reaction von HBr an Oxyakrylsäure $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_3$ (MELIKOW, B. 13, 958). — Prismatische Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 89—90°. In allen Verhältnissen löslich in Wasser und Aether.

Dibrommilchsäure $\text{C}_3\text{H}_4\text{Br}_2\text{O}_3$. *Bildung*. Bei der Oxydation von Akrolein ($\text{C}_3\text{H}_4\text{O}$) mit verdünnter HNO_3 in der Kälte, neben einer flüssigen, in CS_2 unlöslichen Säure (LINNEMANN, PENL, B. 8, 1101). — Krystalle. Schmelzp.: 98°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Wasser.

Isomere Dibrommilchsäure aus Brenztraubensäure und Brom s. Brenztraubensäure.

Tribrommilchsäure $\text{C}_3\text{H}_3\text{Br}_3\text{O}_3$. *Bildung*. Aus Bromal, Blausäure und Selen (PINNER, B. 7, 1501). — Darstellung siehe WALLACH, A. 193, 50. — Krystalle. Schmelzp.: 141—143°. Sehr löslich in Wasser.

Aethylester $\text{C}_2\text{H}_5.\text{C}_3\text{H}_2\text{Br}_3\text{O}_3$. Prismen. Schmelzp.: 44—46° (W.).

Trichloräthylidenester $\text{C}_5\text{H}_2\text{Cl}_3\text{Br}_3\text{O}_3 = \text{CBr}_3\text{CH}(\text{CO})\text{CH}(\text{CO})\text{CH}_2\text{HCl}_3$. *Bildung*. Aus Tribrommilchsäure und Choral (WALLACH). — Monokline Krystalle. Schmelzp.: 13°. Wird von Zink und Salzsäure in alkoholischer Lösung zu β-Monobromakrylsäure reducirt.

Bromalid, Tribrommilchsäure-Tribromäthylidenester $\text{C}_5\text{H}_2\text{Br}_6\text{O}_3$. *Bildung*. Aus Bromal und rauchender Schwefelsäure; aus Tribrommilchsäure und Bromal (WALLACH, A. 193, 52). — Monokline Krystalle. Unlöslich in Wasser, wird durch Wasser rasch zersetzt.

Jodmilchsäure $\text{C}_3\text{H}_5\text{JO}_3$. *Bildung*. Aus Chlormilchsäure und KJ bei 50° (C. 6, 1257). — Schmelzp.: 84—85°. — Das Zinksalz krystallisirt in Tafeln.

Amidomilchsäure $\text{C}_3\text{H}_5\text{NO}_3$. *Bildung*. Aus α-Chlormilchsäureäthylester

120° (MELIKOW, B. 12, 2227); aus Oxyakrylsäure $C_3H_4O_3$ (und daher auch milchsäure) und conc. wässrigem Ammoniak bei 120° (MELIKOW, B. 13, 958, MEYER, B. 13, 1077). — Lange dünne Prismen. 1 Thl. löst sich in 65,35 r von 20°. Das blaue Kupfersalz krystallisirt in Nadeln. — Identisch mit

lchsäure $C_3H_5SO_3 = CH_3.CH(SH).CO_2H$. *Bildung.* Aus α -chlorpropion-ium und KHS bei 100° (SCHACHT, A. 129, 1); bei längerem Stehen einer ersättigten Lösung von brenztraubensaurem Silber. $(CH_3.CO.CO_2H + H_2S SH).CO_2H$ (BÖTTINGER, A. 188, 320); das Additionsprodukt der Thiobrenz- $(C_3H_4SO_3.C_3H_4O_3)$ zerfällt beim Kochen mit HJ in Brenztraubensäure und re (BÖTTINGER). Verhalten der Milchsäure gegen P_2S_5 : BÖTTINGER, B. 11, *erstellung.* Man kocht 1 Thl. α -Chlorpropionsäureäthylester 2 Tage lang mit 2 Thln. der, neutralisirt mit Salzsäure, schüttelt die Lösung mit Aether aus und fällt dann r und NH_3 . Der Niederschlag wird durch H_2S zerlegt, die freie Säure in Aether und abermals in das Bleisalz übergeführt (BÖTTINGER, A. 196, 103; vgl.

Nadeln. Schmelzp.: 141—142°. Löslich in reinem Wasser, schwer in schwefel-, löslich in Alkohol und Aether. Wird von Salpetersäure zu Propionsulfon- (SCH.); bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch entstehen Schwefel (resp. und Essigsäure (B.).

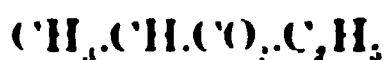
BÖTTINGER, A. 196, 105. $K.C_3H_5SO_3 + H_2O$. Vierseitige, verwachsene Krys- \bar{A}_2 (bei 125°). Krystallisirt schwer. Sehr leicht löslich in Wasser; unlöslich in $Zn\bar{A}_2$ (bei 115°). Aeußerst leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — Amorpher Niederschlag. — $Ag.C_3H_5SO_3$. Amorpher Niederschlag (S.).



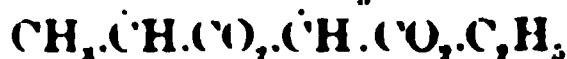
lsäure $C_6H_{10}O_3 = \begin{array}{c} \text{O} \\ | \\ CH_3.CH.CO_2H \end{array}$. *Bildung.* Der Aethylester $(C_2H_5)_2$.

teht aus α -Chlorpropionsäureester und Kaliumlaktat in alkoholischer Lösung (WÜRTZ, FRIEDEL, A. ch. [3] 63, 112). — Siedep.: 235°. Spec. Gew. = 1,134 fällt beim Erhitzen mit Wasser, im Rohr, in Alkohol und Milchsäure.

milchsäureäthylester $(C_2H_5)_2.C_6H_{10}O_3 = CH_3.CH.(OC_2H_5).(CO_2CH(CH_3).CO_2$ mit Dilaktylsäureester). *Bildung.* Aus α -Chlorpropionsäureester mit Natrium-er $(CH_3.CH(ONa).CO_2.C_2H_5)$ bei 110—120° (BRÜGGEN, A. 148, 224). (Eigent-ierbei Dilaktylsäureester entstehen). — Siedet im Vacuum bei 190°. Wird in conc. Kali kaum angegriffen. Mit alkoholischem Kali erhält man Milch-ethylmilchsäure. Aetherisches Ammoniak erzeugt bei 150° ein öliges Amid das sich nicht in Wasser löst, und beim Kochen mit Aetzkali in Milchsäure milchsäure zerfällt.



ylsäureäthylester $(C_2H_5)_2.C_6H_{10}O_3 = \begin{array}{c} \text{O} \\ | \\ CH_3 \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{O} \\ | \\ CH_3 \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{O} \\ | \\ CH_3 \end{array}$ (?) *Bit-*



Laktid und Aethylmilchsäureester bei 140° (WÜRTZ, FRIEDEL). — Dick-*p.*: 270°. Zerfällt durch Kali in Alkohol und Milchsäure.



aktylsäure $C_6H_{10}O_4S = \begin{array}{c} \text{S} \\ | \\ CH_3 \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{O} \\ | \\ CH_3 \end{array}$. *Bildung.* Entsteht, neben Thio-



beim Kochen von α -chlorpropionsauren Alkalien mit KHS (SCHACHT, A. RINGER, A. 196, 106); bei längerem Einleiten von H_2S in eine Lösung von saurem Kalium (BÖTTINGER, B. 12, 1425). — Oel, leicht löslich in Wasser,

Aether. Wird von verdünnter Salpetersäure in eine zweibasische Säure übergeführt. Beim andauerndem Behandeln des Blei- oder Silbersalzes mit erstoff entsteht Thiomilchsäure (BÖTTINGER).

P_2S_5 . Krystallisirt schwer. Zertieflich (S.). Thiomilchsäures Kalium ist nicht zer-*TINGER*. — $Ba.C_6H_{10}O_4S_2$. Amorph, in Wasser leicht löslich (S.). — Das Blei-*wasser* unlöslich (B.).

milchsäure (optisch aktive Aethylidenmilchsäure). *Vorkommen.* lenmilchsäure (WISLICENS, A. 167, 302) in der Flüssigkeit des Muskel-*big*, A. 62, 326); in der Schweinegalle (STRECKER, A. 123, 354); im Harn bei iftung (SCHULTZEN, Z. 1867, 138). — *Bildung.* Bei der Gährung des Ino-*m* Käse (HILGER, A. 160, 335); bei der Gährung von Dextrin, Rohr-, Trauben-*cker*, in Gegenwart der Magenschleimhaut des Schweines entsteht, neben ge-*filchsäure*, zuweilen Fleischmilchsäure (MALY, B. 7, 1567). — Das S. 205

beschriebene, im Harn vorkommende Amidopropionsäureamid giebt mit salpetriger Fleischmilchsäure. — *Darstellung.* Aus Fleischextrakt. Die Mutterlauge von der Darstellung des Kreatins wird mit H_2SO_4 angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. Man fällt die rohe Säure an Blei, zerlegt das Bleisalz mit H_2S und neutralisirt mit Zinkoxyd. Die zur Krystallhaut verdampfte Lösung des Zinksalzes wird mit dem 4—5fachen Vol. Alkohol gefällt. — Oder: man löst ein Theil Fleischextrakt in 4 Thln. warmen Wasser und fügt dem doppelten Volumen Alkohol von 90%_o. Das Filtrat vom zähen Niederschlag verdunstet man zum dünnen Syrup und fällt mit dem 3—4fachen Vol. Alkohol. Man verdunstet nochmals, säuert dann mit H_2SO_4 an und schüttelt mit Aether aus u. s. w. (WISLICENUS; KLIMENKO, Z. 12, 17). — Syrup. Drehungsvermögen = $+3,5^\circ$ (W.), $-2,4^\circ$ (KLIMENKO). Verhält sich gegen Reagenzien wie gewöhnliche Milchsäure. Zerfällt mit verdünnter Schwefelsäure in Ameisensäure und Aldehyd. Wird von Chromsäure zu CO_2 und Essigsäure oxydirt, nicht zu Malonsäure $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_4$ oxydirt (WISLICENUS). (Dossios [Z. 1866, 449] behauptet, bei der Oxydation von roher Fleischmilchsäure Malonsäure zu entstehen.) Geht bei gewöhnlicher Temperatur, in einer trocknen Atmosphäre, in ein Anhydrid über, welches stark nach Essigsäure riecht. Beim Erhitzen auf 150° entsteht gewöhnliches Laktid, und es kann die Paramilchsäure in gewöhnliche Milchsäure übergeführt werden (STRECKER, A. 105).

Die Salze der Fleischmilchsäure (ENGELHARDT, A. 65, 359) sind in Wasser löslich, als jene der Gährungsmilchsäure. Sie sind sämmtlich linksdrehend.

$\text{Ca}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3)_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ (ENGELHARDT). Hält $4\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ (WISLICENUS). Löslich in kaltem Wasser, in jedem Verhältniss in kochendem Wasser oder Alkohol. Krystallisiert aus Wasser mit $5\text{H}_2\text{O}$; die Krystalle mit $5\text{H}_2\text{O}$ gehen aber, beim Umkrystallisiren aus Wasser, in ein Salz mit $4\text{H}_2\text{O}$ über. — $\text{Zn}\bar{\text{A}}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. Nadeln. 1 Thl. (wasserhaltiges) Salz löst sich in 17,5 Thln. Wasser von $14-15^\circ$ und in 964 Thln. siedendem Alkohol (von 98°) (WISLICENUS). Eine wässrige Lösung des Zinksalzes giebt mit Alkohol einen Niederschlag $\text{Zn}\bar{\text{A}}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$. Beim Umkrystallisiren aus Wasser geht dieses Salz wieder über in das Salz $\text{Zn}\bar{\text{A}}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ (KLIMENKO). — $\text{Ag}\bar{\text{A}} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Flache Nadeln (K.).

Aethylester. Beim Behandeln des Silbersalzes mit Jodäthyl oder durch Erhitzen von Paramilchsäure mit Alkohol auf 170° wird der Aethylester der gewöhnlichen Gährungsmilchsäure erhalten. Nur zeigt derselbe ein Drehungsvermögen $[\alpha]_D = -1,5^\circ$ (KLIMENKO).

3. **Aethylenmilchsäure** (?) $\text{CH}_2(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$. *Vorkommen.* Im Fleischextrakt. Bei der Darstellung des paramilchsauren Zinks aus Fleischextrakt bleibt in der alkoholischen Mutterlauge ein amorphes Zinksalz, das sich ganz wie äthylenmilchsaures Salz verhält (WISLICENUS, A. 167, 355). — *Bildung.* Aus salzsaurem Glykoläther und KCN oder etwas Hydrakrylsäure (WISLICENUS, B. 8, 1206) und wenig gewöhnlicher Milchsäure (WISLICENUS, A. 128, 1; 167, 346). $\text{CH}_2(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{Cl} + \text{CNH} = \text{CH}_2(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CN}$. $\text{CH}_2(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CN} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{CH}_2(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H} + \text{NH}_3$. ERLÉNMEYER (A. 187, 1) erhielt auf diese Weise nur Hydrakrylsäure, neben wenig Gährungsmilchsäure. β -Jodpropionsäure giebt beim Behandeln mit Ag_2O , neben Hydrakrylsäure, etwas Äthylmilchsäure (WISLICENUS). — Syrup. Giebt mit HJ keine β -Jodpropionsäure. Die Säure und das Salz sind amorph, in Wasser äußerst leicht löslich. Das Zinksalz bildet mit dem Natriumsalz kein Doppelsalz. Salpetersäure oder Chromsäure oxydiren die Aethylenmilchsäure zu CO_2 und Oxalsäure.

$\text{Na}\cdot\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3$. Zersetzt sich bei 160° , unter Wasserabgabe, ohne zu schmelzen. — $\text{Ca}\cdot\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3$. Zerfließliches Gummi; löst sich leicht in starkem Alkohol. — $\text{Zn}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3)_2$. Zerfließliches Salz.

α -Chlormilchsäure $\text{CH}_2(\text{OH})\cdot\text{CHCl}\cdot\text{CO}_2\text{H}$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Glycerinsäure mit rauchender Salzsäure im Rohr (WERIGO, MELIKOW, B. 12, 17) oder von Akrylsäure $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2$ und unterchloriger Säure; bei der Einwirkung von Wasser auf β -chlorpropionsäure (MELIKOW, B. 12, 2227). Beim Behandeln von Oxyakrylsäure mit rauchender Salzsäure (MELIKOW, B. 13, 273). — Nicht destillirbarer Syrup. Löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Die Salze sind höchst unbeständig. Bei Einwirkung von Silberoxyd entsteht Glycerinsäure. Mit alkoholischem Kali wird Äthylakrylsäure gebildet. Verbindet sich mit höchst concentrirter Salzsäure bei 100° zu β -chlorpropionsäure (Schmelzp.: 50°). Wird von Zink- und Salzsäure (MELIKOW, B. 13, 2154) oder von Natriumamalgam (MELIKOW, B. 13, 2154) in Hydrakrylsäure übergeführt.

$\text{Zn}(\text{C}_3\text{H}_4\text{ClO}_3)_2$. Gummiartig, hygroskopisch. Löslich in Wasser und Alkohol. (M., B. 13, 2154). Fängt bei 70° an sich zu zersetzen.

Der **Aethylester** siedet nicht unzersetzt und wird durch Basen leicht gespalten. Ammoniak liefert er Amidomilchsäure.

4. **Hydrakrylsäure** = $\text{CH}_2(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$. *Bildung.* Beim Kochen von β -Jodpropionsäure mit 25 Thln. Wasser (THOMSON, A. 200, 81); aus β -Jodpropionsäure

oxyd in der Wärme (SOKOLOW, A. 150, 167), neben Akrylsäure, Dihydrakryl- $C_3H_4O_3$ und Paradipimalsäure $C_4H_6O_3$ (WISLICENUS, A. 160, 10). Beim Erhitzen von β - $C_3H_5JO_2$ mit Kalkmilch entstehen nur Akryl- und Hydrakrylsäure (HEINTZ, A. 157, 296). Beim Erhitzen von akrylsaurem Natrium mit Aetznatronlösung auf 100° entstehen Hydrakrylsäure und Aethylenmilchsäure (LINNEMANN, B. 8, 1095); ERLÉNMEYER erhielt nur Hydrakrylsäure. — Beim Behandeln von Aethylenchlorhydrin C_2H_4ClO mit NH_3 und HCl , neben wenig Gährungsmilchsäure, oder beim Zerlegen von Aethylenhydrin $C_2H_4(CN)O$ mit Salzsäure, neben Akrylsäure (ERLÉNMEYER, A. 191, 268).

Bildung. β -Jodpropionsäure wird in warmer, wässriger Lösung mit Silberoxyd in geringem Ueberschusse versetzt, das Filtrat mit H_2S behandelt und dann mit Soda neutralisirt. Man verdunstet zur Trockne und zieht das hydrakrylsäure Natrium durch Alkohol von 95° aus. Die übrigen Salze werden in wenig Wasser gelöst und mit dem gleichen Volumen absoluten Alkohols versetzt, wodurch paradipimalsaures Natrium niederfällt. Man verdunstet das Filtrat zur Trockne und kocht den Rückstand mit 90procentigem Weingeist aus. Beim Erkalten krystallisiert dihydrakrylsäures Natrium, gelöst bleibt Natriumakrylat (WISLICENUS). — Syrup; zerfällt beim Destilliren für sich oder beim Sieden mit Schwefelsäure (gleiche Theile H_2SO_4 und O) in Wasser und Akrylsäure (WISLICENUS; BEILSTEIN, A. 122, 366). Geht beim Erhitzen mit HJ sehr leicht in β -Jodpropionsäure über; Chromsäuregemisch oder Salpetersäure oxydiren zu CO_2 und Oxalsäure; mit Silberoxyd entsteht außerdem Glykol. Beim Schmelzen mit Kali werden hauptsächlich Ameisen- und Essigsäure gebildet. Mit Jod und Kalilösung erhält man kein Jodoform (Unterschied von Gährungsmilchsäure). Liefert mit Brom, bei gewöhnlicher Temperatur, Parakrylsäure $C_3H_4O_3$.

Salze. Calcium- und Zinksalz der Hydrakrylsäure krystallisiren nur, wenn die Lösung die erforderliche Menge Wasser enthält. In höherer Temperatur verlieren beide Salze $Mol. H_2O$, indem Salze $MeC_3H_3O_3$ entstehen. — Beim Erhitzen von hydrakrylsäurem Blei entweicht Akrylsäure. Beim Erhitzen von hydrakrylsaurem Natrium auf 100° entstehen akrylsaures und paradipimalsaures Natrium gebildet (WISLICENUS, A. 174, 286). *Salze:* WISLICENUS, A. 166, 12. — $Na.C_3H_3O_3$. Undeutliche Krystalle; Schmelzp.: 143° . Leicht löslich. In absolutem Alkohol, selbst beim Sieden, schwer löslich, etwas leichter in 95procentigem. Verliert bei $180-200^\circ$ genau $1H_2O$. — $Ca.(C_3H_3O_3)_2 + 2H_2O$. Prismen (SOKOLOW), leicht löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol. Schmelzp.: $140-145^\circ$. — $Zn(C_3H_3O_3)_2$. Trikline Krystalle. Schmilzt bei 60° und wasserfrei bei 160° . 100 Thle. des wasserfreien Salzes lösen sich bei $16,5^\circ$ in 89 Thln. Wasser. — $Ca.(C_3H_3O_3)_2 + Zn(C_3H_3O_3)_2$. (Charakteristisch.) Krystallinischer Niederschlag, löslich in 11,5 Thln. Wasser bei 15° . In siedendem Wasser nur wenig löslicher, unlöslich in Alkohol (HEINTZ, A. 157, 291). — $Ag.C_3H_3O_3$. Nadeln; in kaltem Wasser leicht löslich. — Doppelsalz von akrylsaurem und hydrakrylsaurem Calcium $C_3H_3O_3.Ca.C_3H_3O_3 + H_2O$. Entsteht direkt beim Kochen von β -Jodpropionsäure mit Kalkmilch (HEINTZ, A. 157, 296). Kleine Nadeln; ziemlich leicht löslich in Wasser, wenig in starkem Alkohol.

Acrylnitril (Aethylenecyanhydrin) C_3H_3NO . *Bildung.* Bei mehrtägigem Digeriren von Aethylenoxyd mit wasserfreier Blausäure bei $50-60^\circ$ (ERLÉNMEYER, A. 191, 273). Siedep.: $220-222^\circ$ bei 723,5 mm; spec. Gew. = 1,0588 bei 0° . Mit Wasser und Aether in jedem Verhältniss mischbar. 100 Thle. Aether lösen bei 15° 2,3 Thl. Unlöslich in $NaOH$. Zerfällt beim Kochen mit Salzsäure in NH_4Cl , Hydrakrylsäure und Akrylsäure.

Buttersäuren $C_4H_8O_3$.

Unter den isomeren Säuren $C_4H_8O_3$ ist nur noch die β -Oxyisobuttersäure $C_4H_7(OH)O_3$, $CH_3CH_2CH_2CO_2H$ unbekannt.

Oxybuttersäure $CH_3CH_2CH(OH)CO_2H$. *Bildung.* Aus α -Brombuttersäure $CH_3CH_2CH_2CO_2H$ (NATMANN, A. 119, 115; FRIEDEL, MACHUCA, A. 120, 279). — Aus Propionaldehyd CH_3CH_2CHO mit HCN und HCl (PRZIBYTEK, Z. 8, 335). (Man lässt Propionaldehyd einige Tage mit überschüssiger, wasserfreier Blausäure stehen und fügt dann [1 Vol.] Salzsäure hinzu. Nach mehrtägigem Stehen bei $16-18^\circ$ erhitzt man einige Stunden auf $60-70^\circ$ und schüttelt dann mit Aether aus.) — *Darstellung.* Man kocht α -Brombuttersäure mit überschüssigem Barythydrat, fällt mit H_2SO_4 und schüttelt mit Aether aus. Die freie Säure bindet man an Zinkoxyd und reinigt das Zinksalz durch Umkrystallisiren aus Wasser (MARKOWNIKOW, A. 153, 242). — Krystallinisch, zerfließlich. Schmilzt bei 44° (die sublimirte Säure bei $42-42,5^\circ$). Sublimirt bei $60-70^\circ$. Siedet unter 10 mm (und Anhydridbildung?) bei $255-260^\circ$. Wird vom Chromsäuregemisch zu CO_2 und Propionsäure oxydirt (MARKOWNIKOW, A. 176, 311). Nach LEY (Z. 9, 187) entstehen hierbei nur Propionaldehyd und Propionsäure.

Salze: MARKOWNIKOW. $Ca(C_4H_7O_3)_2 + 6H_2O$. Warzen, leicht löslich in Wasser.

$\text{Zn}(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. Warzen, aus dünnen Prismen bestehend. 100 Thle. Wasser lösen 17—18° 2,35 Thle. wasserhaltiges Salz (PRZ.). — $\text{Ag}.\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_3$. Prismen, ziemlich leicht löslich in Wasser.

Aethylester $\text{C}_4\text{H}_5.\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_3$. Siedep.: 167° (i. D.) bei 760 mm; spec. Gew. = 1 bei 0°, = 0,9952 bei 10°, = 0,9726 bei 41°, = 0,9098 bei 82° (SCHREINER, A. 19).

Methoxybuttersäure $\text{CH}_3.\text{CH}_2.\text{CH}(\text{OCH}_3).\text{CO}_2\text{H}$. *Bildung*. Aus dem Aethylester durch Verseifen mit Kali (DUVILLIER, A. ch. [5] 17, 548). — Flüssig. Löslich in Aether, Alkohol und Wasser.

$\text{Ba}(\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_3)_2$ (bei 120°). Wachsartig. Sehr löslich in Wasser und Alkohol. — Zn (120°). Harzartig. Löslich in Wasser, Alkohol und Aether. — $\text{Ag}\bar{\text{A}}$.

Methylester $\text{CH}_3.\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_3$. Siedep.: 150—155° (D.).

Aethylester $\text{C}_2\text{H}_5.\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_3$. Siedep.: 148° (i. D. bei 760 mm); spec. Gew. = 1 bei 0°, = 0,9223 bei 24°, = 0,8854 bei 60°, = 0,8620 bei 84° (SCHREINER). f 159—161° (DUVILLIER).

Amid $\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_2.\text{NH}_2$. *Bildung*. Aus dem Methylester und alkoholischem Ammoniak bei 100° (DUVILLIER). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 77—78°. Leicht flüchtig.

Aethoxybuttersäure $\text{CH}_3.\text{CH}_2.\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5).\text{CO}_2\text{H}$. *Bildung*. Man erhält Aethylester $\text{C}_4\text{H}_6(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{O}_2.\text{C}_2\text{H}_5$ aus α -Brombuttersäureester und Natriumalkohol (DUVILLIER, A. ch. [5] 17, 532). — Die freie Säure ist ölig, sehr leicht löslich in Alkohol und Aether.

$\text{K}.\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_3$. Sehr zerfließliche, mikroskopische Nadeln. — $\text{Ba}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_3)_2$. Amorph in Wasser und Alkohol. — Das Zinksalz ist harzig, ziemlich löslich in Wasser und sehr leicht in Alkohol. — $\text{Ag}.\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_3$.

Methylester $\text{CH}_3.\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_3$. Siedep.: 156—158° (DUVILLIER).

Aethylester $\text{C}_2\text{H}_5.\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_3$. Siedep.: 168—174° (D.); 168,5° (i. D. bei 760 mm); spec. Gew. = 0,9030 bei 0°, = 0,8804 bei 22°, = 0,8376 bei 63°, = 0,8086 bei 84° (SCHREINER), = 0,930 bei 19° (D.).

Amid $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_2.\text{NH}_2$. *Bildung*. Aus dem Aethylester und alkoholischem Ammoniak bei 100° (DUVILLIER). — Blättchen. Schmelzp.: 68—69°. Verflüchtigt sich bei 100°. Löslich in Alkohol, Wasser und Aether.

Acetoxylbuttersäureäthylester $\text{C}_4\text{H}_6(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})\text{O}_3.\text{C}_2\text{H}_5$. *Bildung*. Aus Buttersäureester und Kaliumacetat (GAL, A. 142, 373). — Siedep.: 198°.

Butyroxylbuttersäureäthylester $\text{C}_4\text{H}_6(\text{C}_4\text{H}_7\text{O})\text{O}_3.\text{C}_2\text{H}_5$. *Bildung*. Aus Buttersäureester und Kaliumbutyrat (GAL). — Siedep.: 215°.

Bromoxybuttersäure $\text{C}_4\text{H}_7\text{BrO}_3$. *Bildung*. Beim Kochen von Dibrombuttersäure mit Baryt (PETRIEW, EGHIS, Z. 7, 179). — Blättchen. Schmelzp.: 100—102°. Geht bei Erwärmen mit Silberoxyd in Dioxybuttersäure $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_4$ über.

$\text{Ba}(\text{C}_4\text{H}_6\text{BrO}_3)_2$. Kleine Warzen. Zersetzt sich sehr langsam beim Kochen mit Wasser. — $\text{Ag}.\text{C}_4\text{H}_6\text{BrO}_3$. Amorph, sehr leicht löslich in Wasser.

Thiooxybuttersäure $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2\text{S} = \text{CH}_3.\text{CH}_2.\text{CH}(\text{SH}).\text{CO}_2\text{H}$. *Bildung*. Aus Buttersäure und alkoholischem KHS (DUVILLIER, Bl. 30, 507). — Widerlich riechende zähe Masse. In jedem Verhältniss in Wasser, Alkohol und Aether löslich. Die Salze der Erden sind in Wasser wenig löslich und unlöslich in Alkohol.

2. **β -Oxybuttersäure** $\text{CH}_3.\text{CH}(\text{OH}).\text{CH}_2.\text{CO}_2\text{H}$. *Bildung*. Aus Acetylessige Natriumamalgam in der Kälte (WISLICENUS, A. 149, 205). Aus Propylenchlorid $\text{CH}_3.\text{CH}(\text{OH}).\text{CH}_2\text{Cl}$ und alkoholischem Cyankalium bei 100° (MARKOWNIKOW, Z. 237). — Zäher Syrup. Mit den Wasserdämpfen flüchtig. Zersetzt sich beim Destilliren in Wasser und α -Crotonsäure (WISLICENUS, Z. 1869, 325).

Salze: WISLICENUS, A. 149, 210. — $\text{Na}.\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_3$. Krystallisirt aus absolutem Alkohol in Krusten. Äußerst zerfließlich. — $\text{Ca}(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_3)_2$ (bei 100°). — $\text{Zn}\bar{\text{A}}_2$. Amorph, zerfließlich. — $\text{Cu}\bar{\text{A}}_2$. Blaugrün, amorph, äußerst leicht löslich. — $\text{Ag}\bar{\text{A}}$. Haarfeine Krystalle.

Aldehyd (Aldol) $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2 = \text{CH}_3.\text{CH}(\text{OH}).\text{CH}_2.\text{CHO}$. *Bildung*. Aus Aldol Salzsäure. $2\text{C}_2\text{H}_4\text{O} = \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$. — *Darstellung*. Man mischt 1 Thl. Aldehyd mit 1 Thl. Wasser von 0° und gießt allmählich auf — 10° abgekühlte Salzsäure (21° B.) hinzu. Nach mehrtägigem Stehen bei 15—20° neutralisirt man mit fester Soda und schüttelt mit Wasser aus. Das Produkt wird im Vacuum rectificirt (WÜRTZ, J. 1872, 449). — Zäher Syrup. Siedep.: 90—105° bei 20 mm; spec. Gew. = 1,1208 bei 0°, = 1,1094 bei 16°. Mit Wasser mischbar. Löslich in Aether. Zerfällt bei 135° in Crotonaldehyd und daneben entstehen Aldehyd und Polyaldehyd $(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_x$ (WÜRTZ, J. 1878, 612). — Zerfällt in ammoniakalische Silberlösung unter Spiegelbildung. — Silberoxyd oxydirt zu

α. Natriumamalgam reducirt (in durch HCl stets neutral gehaltener Lösung) nglykol. Verbindet sich direkt mit Salzsäure (zu C_4H_7ClO ?) und mit Essigsäure- (WÜRTZ, J. 1873, 473). — Aldol geht freiwillig, unter starker Erwärmung, in üssige Modifikation über, welche beim Destilliren im Vacuum wieder flüssig wird. (das Aldol einige Tage oder Wochen stehen, so scheiden sich trikline Prismen Aldol ($C_4H_8O_2$) aus, die man durch Waschen mit Aether isolirt. — Schmelzp.: Siedep.: 90—100° (im Vacuum), dabei zum Theil in Aldol übergehend. Leicht Wasser. Löslich in 3,8 Thln. Alkohol (99°) bei 25°, in 20 Thln. Aether bei WÜRTZ, J. 1876, 483). Wird von Silberoxyd zu β-Oxybuttersäure oxydirt.

Ammoniak $C_4H_8O_2.NH_3$. *Darstellung.* Ammoniakgas wird in eine ätherische geleitet (WÜRTZ, J. 1873, 474). — Syrup, wird im Vacuum harzig. Löst sich. Destillirt man Aldol in einem Strome Ammoniakgas, so erhält man Alde- C_4H_7N , die Basen C_4H_7NO (Siedep.: 155—160° bei 20 mm), $C_4H_7NO_2$ (Siedep.: bei 20 mm) und eine kleine Menge einer mit Aldehydin isomeren (?) Base 215—220°. Die beiden Basen C_4H_7NO und $C_4H_7NO_2$ verlieren bei 250° Erhitzt man Aldol mit einer grossen Menge überschüssigen, concentrirten auf 140°, so entsteht Tricrotonylenamin (s. Crotonaldehyd) (WÜRTZ, Bl.

saures Aldol. Beim Erhitzen von Aldol mit Eisessig werden Crotonaldehyd er gebildet. Erhitzt man Aldol mit Essigsäureanhydrid auf 100°, fällt mit id destillirt das Produkt im Vacuum, so entstehen zwei Acetate:

Monoacetat $C_6H_{10}O_3 = C_4H_7(C_2H_3O_2)_2O$ siedet bei 100—110° (im Vacuum), in Alkohol, aber nicht in Wasser. Beim Erhitzen mit Barythydrat werden etat und ein Harz gebildet.

Diacetat $C_8H_{12}O_4 = C_4H_6(C_2H_3O_2)_2$ ist wahrscheinlich essigsaurer Croton- $CH_3.CH:CH.CH(C_2H_3O_2)_2$ (S. 364). Es siedet bei 150—160° (im Vacuum). Un- Wasser. Verhält sich gegen Baryt wie das Monoacetat (WÜRTZ, J. 1872, 450).

$CH.CH(OH).CH_2.CHO$
lan $C_6H_{10}O_3 = CH.CH(OH).CH_2.CHO$. *Bildung.* Bleibt das Gemisch von $CH.CH_2.CH(OH).CH_3$

H_2O und HCl bei der Aldoldarstellung längere Zeit stehen, so scheidet das t destillierte Aldol Krystalle ab (WÜRTZ, Bl. 28, 169). — Man verdünnt das ur- e, stark gefärbte Gemenge mit Wasser und neutralisirt mit Soda. Erst fällt rzes Oel, dann eine braune, halbfeste Masse aus, die man abpresst und aus mkrystallisirt. — Krystalle; Schmelzp.: 139°. Destillirt im Vacuum. Wenig kaltem Wasser, sehr leicht in kochendem Alkohol. 100 Thle. Aether lösen bei Thl. Reducirt Silberlösung. Mit Natriumamalgam (und HCl) entsteht bei 10° Flüssigkeit ($C_6H_{10}O_3$?), die bei 185—195° bei 30 mm siedet und sich in st.

lansäure $C_6H_{10}O_4$. *Bildung.* Aus Dialdan und Kaliumhyperpermanganatlösung Bl. 28, 170). — Monokline Krystalle; Schmelzp.: 80°; Siedep.: 198° bei 20 mm. t löslich in Alkohol und Wasser. Löslich in Aether. Einbasische (3atomige?)

$H_{13}O_4$. Tafeln. — $K.C_6H_{13}O_4$. Zerfließliche Krystalle. — $Ca.C_6H_{13}O_4$. Sehr leicht Wasser. — $Ba.C_6H_{13}O_4$. Glasig. — $Ag.C_6H_{13}O_4$. Krystallinischer Niederschlag, siedendem Wasser.

oxylbuttersäure $CH_3.CH(OC_2H_5).CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Das Nitril dieser identisch mit Cyanallylalkoholat $C_3H_5.CN + C_2H_5O = CH_3.CH(OC_2H_5).CH_2.CN$ 63) (PINNER, B. 12, 2057). Durch Behandeln des Nitrils mit rauchender Salz- teht, in der Kälte, das Amid und beim Erwärmen die freie Aethoxylbutter- Flüssig. Siedep.: 213—220°.

$C_6H_{11}O_7.NH_3$. Krystalle; Schmelzp.: 70°.

ybuttersäure (normale) $CH_3(OH).CH_2.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Beim Kochen Bernsteinsäurealdehyds $C_4H_6O_2$ mit Baryt (SAYTZEW, A. 171, 270). — Krystalle. Chromsäuregemisch zu Bernsteinsäure oxydirt. HJ scheint ohne Wirkung

$C_4H_8O_2$. Zerfließlicher Gummi. — $Ba.C_4H_8O_2$. Krystallinisch, zerfließlich.

obuttersäure (Butylaktinsäure, Acetonsäure, Dimethyloxalsäure) $H_3(CO)_2H$. *Bildung.* Aus Aceton, Blausäure und Salzsäure (STAEDELER, A. $(CH_3)_2CO + CNH + HCl + 2H_2O = C_4H_8O_4 + NH_4Cl$. Bei der Oxydation nglykol mit Salpetersäure (WÜRTZ, A. 107, 197). Aus Oxaläther und Zink-

methyl (resp. einem Gemisch von Zink und Jodmethyl (FRANKLAND, DUPPA, A. 133)
 $\text{CO.OCH}_3 + \text{Zn(CH}_3)_2 = \text{C(CH}_3)_2.\text{OZn.OCH}_3$ und $\text{C(CH}_3)_2.\text{OZn(OCH}_3)_2 + 2\text{H}_2$
 $\text{CO.OCH}_3 \quad \text{CO}_2.\text{CH}_3 \quad \text{CO}_2.(\text{CH}_3)$
 $\text{C(CH}_3)_2.\text{OH} + \text{ZnO} + 2\text{CH}_4\text{O}$. — Aus Bromisobuttersäure und Baryt (MARKOWSKI
 CO_2H

153, 228) oder besser mit Soda (FITTIG, A. 200, 70). Bei der Oxydation von Isobuttersäure mit alkalischer Kaliumpermanganatlösung (MEYER, B. 11, 1787). — *Darstellung*. Man übergießt amalgamirte Zinkgranalien mit einem Gemenge von 1 Mol. oxalsaurem Zink und 2 Mol. Jodmethyl und erhitzt 96 Stunden lang auf 30—50°. Die krystallinische Masse wird allmählich mit Wasser übergossen und mit überschüssigem Aetzbaryt gekocht entfernt das gelöste Jod durch Ag_2O und den freien Baryt durch CO_2 (FRANKLAND, DUPPA, A. 135, 25). — Eine Mischung von Aceton, Blausäure und verdünnter Salzsäure wird, nach wöchentlichem Stehen, drei Tage lang am Kühler gekocht. Man verdampft das freie Aceton im Wasserbade und schüttelt die Flüssigkeit mit Aether aus. Der ätherische Auszug wird abgetrennt und die Säure an Zinkoxyd gebunden (MARKOWNIKOW, A. 146, 339). — *Hygroscopische Eigenschaften*. Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Sublimirt schon bei 79° (M.). Die frisch sublimirte Säure schmilzt bei 79° (M.). Siedep.: 212° (F., D., A. 133). Verflüchtigt sich mit Wasserdämpfen. Beim Oxydiren mit Chromsäuregemisch entsteht CO_2 , Essigsäure und Aceton. Auch beim Schmelzen mit Aetzkali wird Aceton gebildet. Salze: MARKOWNIKOW, A. 153, 232. — $\text{Ca(C}_4\text{H}_7\text{O}_3)_2$ (bei 120°). Warzen, sehr leicht löslich in Wasser. Alkohol fällt die concentrirte, wässrige Lösung. — BaA_2 . Prismen, noch leichter löslich als das Calciumsalz. — $\text{ZnA}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. Mikroskopische, sehr leicht lösliche Blättchen. Löslich in 160 Thln. Wasser bei 15° (WÜRTZ), leichter in heißem; fast unlöslich in absolutem Alkohol. — $\text{Ag.C}_4\text{H}_7\text{O}_3$. Kleine Schuppen, löslich in 14 Thln. kaltem Wasser, in heißem (M.).

Aethylester $\text{C}_2\text{H}_5.\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_3$. *Bildung*. Aus dem Kaliumsalz und $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ (FITTIG, A. 188, 54). — Siedep.: 150° (i. D.). Wird von Wasser leicht in Alkohol und Säure zerlegt. Geht beim Behandeln mit PCl_3 in Methakrylsäureester $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_2$ über (FRANKLAND, DUPPA, A. 136, 12).

Nitril der Oxyisobuttersäure $(\text{CH}_3)_2\text{C(OH).CN}$. *Bildung*. Aus Acetonitril und HCN (S. 248).

Aethoxyisobuttersäure $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_3 = (\text{CH}_3)_2\text{C(OC}_2\text{H}_5\text{).CO}_2\text{H}$. *Bildung*. Aus Bromisobuttersäure und alkoholischem Kali (HELL, WALDBAUER, B. 10, 449). — Siedep.: 180° bei 741 mm; spec. Gew. = 1,0211 bei 0°, = 1,0101 bei 16°. Leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem.

$\text{Ba(C}_6\text{H}_{11}\text{O}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$. Prismen, löslich in Alkohol und heißem Wasser. — ZnA_2 . Blättchen, leicht löslich in Alkohol und Aether. — $\text{Pb.A}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Säulen, leicht löslich in Wasser und Alkohol. — AgA . Blättchen, ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Monochloroxyisobuttersäure $\text{C}_4\text{H}_7\text{ClO}_3 = \text{CH}_3\text{CHCl} > \text{C(OH).CO}_2\text{H}$. *Bildung*. Aus saures Monochloraceton (S. 248) wird mit starker Salzsäure digerirt (BISCHOFF, B. 8, 1334). — Prismen, mit Wasserdämpfen flüchtig. Löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Das Bleisalz ist glasartig, in Wasser und Alkohol löslich. — Der Aethylester unzersetzt flüchtig.

Dichloroxyisobuttersäuren $\text{C}_4\text{H}_6\text{Cl}_2\text{O}_3$. 1. Unsymmetrische (α). $\text{CH}_3\text{CHCl}_2 > \text{C(OH).CO}_2\text{H}$. *Bildung*. Beim Digeriren von blausaurem Dichloraceton mit starker Salzsäure im Wasserbade (BISCHOFF, B. 8, 1334). — Prismen; Schmelztemp. 82—83°. Nicht destillirbar. Löslich in Aether.

Das Baryumsalz krystallisirt in Prismen; zersetzt sich beim geringsten Erwärmen in $\text{Ag.C}_4\text{H}_5\text{Cl}_2\text{O}_3$. Prismen, in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich. Beim Erwärmen sofort AgCl .

Aethylester $\text{C}_2\text{H}_5.\text{C}_4\text{H}_5\text{Cl}_2\text{O}_3$. Siedet unter Zersetzung bei 208—215°.

2. Symmetrische Dichloroxyisobuttersäure $(\text{CH}_2\text{Cl})_2\text{C(OH).CO}_2\text{H}$. *Bildung*. Der Aethylester $\text{C}_2\text{H}_5.\text{C}_4\text{H}_5\text{Cl}_2\text{O}_3$ entsteht beim Behandeln von Dichlorhydrin mit Natriumameisenester und einprocentigem Natriumamalgam (KELLY, B. 11, 2221). $(\text{CH}_2\text{Cl})_2\text{C(OH).CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 + \text{Cl.CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 = \text{HCl} + (\text{CH}_2\text{Cl})_2\text{C(OH).CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$. Gleichzeitig entstehen Kohlendioxid, CO_2 und Aethylen. Die letzteren beiden Körper werden wahrscheinlich infolge einer Zersetzung des Esters $(\text{CH}_2\text{Cl})_2\text{C(OH).CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 = (\text{CH}_2\text{Cl})_2\text{CH(OH).CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 + \text{C}_2\text{H}_4$.

des gebildeten Nitrils $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CN})\text{C}_2\text{H}_5$ durch Salzsäure; — durch Kochen von Bromäthylelessigsäureester $\text{CH}_3\text{CBr}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ mit Sodalösung (BÖCKING, A. 204, Krystallinisch; Schmelzp.: 66° (BÖCKING); 68° (MILLER). Sublimirt bei 90° in. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Wird vom Chromsäuregem CO_2 und Methyläthylketon (resp. Essigsäure) oxydirt (CHAPMAN, SMITH, Z. 186 — Wird von HJ langsam zu Methyläthylelessigsäure reducirt (BÖCKING). Gi 200stündigem Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure auf $115\text{--}130^\circ$ Methylcro $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$ (MILLER).

$\text{Ba}(\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_3)_2$ (bei 100°). Strahlig-krystallinisch; sehr leicht löslich in Wasser. — Krystallinischer Niederschlag, wenig löslich in siedendem Wasser, unlöslich in Alkohol (B — AgÄ. Warzige Aggregate, ziemlich löslich in Wasser.

Aethylester $\text{C}_5\text{H}_5\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_3$. Siedep.: $165,5^\circ$; spec. Gew. = 0,9768 bei 13° löslich in Wasser, Alkohol, Aether. — Giebt mit PCl_3 Methylcrotonsäureester $\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$.

3. **α -Methyl- β -Oxybuttersäure** $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{H}$. *Bildung.* Reduktion von Methylacetessigäther $\text{CH}_3\text{CO}\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ mit Natriumama alkoholischer Lösung (ROHRBECK, A. 188, 229). — Man operirt in der Kälte u tralisiert von Zeit zu Zeit mit H_2SO_4 , um eine Spaltung des Methylacetessigä vermeiden. — Gelber Syrup, bleibt bei -20° flüssig; geht beim Destilliren oder mit HJ auf 110° in Methylcrotonsäure über (RÜCKER, B. 10, 1954). Bei langem über Schwefelsäure entsteht ein Esteranhydrid $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_5$.

$\text{Na}\cdot\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_3$ (bei 100°). Krystallpulver; Schmelzp.: 210° (MILLER, A. 200, 269). + H_2O . Nadeln, äußerst löslich in Wasser (MILLER). — $\text{Ag}\cdot\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_3$. Blättchen, in k Wasser sehr schwer löslich.

Beim Kochen von Bromvaleriansäure (aus activer Valeriansäure) mit Bary LEY (Z. 9, 133) eine syropförmige Säure, die er für identisch mit α -Methyl- β -Ox säure hält. Nur war das Silbersalz amorph. Das Kupfersalz bildete schwer sechseckige, grüne Tafeln.

4. **α -Oxyisovaleriansäure** $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\text{CH}(\text{OH})\text{CO}_2\text{H}$. *Bildung.* Beim Koc Bromisovaleriansäure mit Silberoxyd (FITTIG, CLARK, A. 139, 206), oder mit (SCHMIDT, SACHTLEBEN, A. 193, 106); aus Chlorisovaleriansäure und Baryt (SCH A. 141, 322). — Der Aethylester entsteht, neben Oxyisocaprylsäureester, aus O Jodisopropyl und Zink (MARKOWNIKOW, Z. 1870, 517). — Das Nitril der Säure leicht aus HCN und Isobutyraldehyd. Kocht man dasselbe $\frac{3}{4}$ Stunden lang i dreifachen Volumen concentrirter Salzsäure, so erhält man die freie Säure, we der Lösung durch Aether ausgezogen werden kann (LIPP, A. 205, 28). — Rh Tafeln. Schmelzp.: 82° (SCHMIDT, SACHTLEBEN); 83° (LIPP); 86° (LEY, POPOW, 64). Verflüchtigt sich schon bei 100° . Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Zerfällt bei längerem Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 100° oder mit ve Schwefelsäure auf $130\text{--}140^\circ$ in Ameisensäure und Isobutyraldehyd. Wird vom säuregemisch zu CO_2 , Isobuttersäure (LEY, POPOW) und Isobutyraldehyd (LEY 131) oxydirt.

Salze: FITTIG, CLARK; LIPP. — $\text{Na}\cdot\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_3$. Warzen. — $\text{Mg}\bar{\text{A}}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. Ve Prismen; in Wasser schwerer löslich als das Calciumsalz; in heißem Wasser nicht viel in kaltem (L.). — $\text{Ca}\bar{\text{A}}_2 + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Verwachsene Nadeln. In heißem Wasser viel löslich als in kaltem; unlöslich in Alkohol. Das direkt auskrystallisirte Salz hält (SCHMIDT, SACHTLEBEN), $4\text{H}_2\text{O}$ (LIPP), von denen aber $2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ an der Luft entwe $\text{Ba}\bar{\text{A}}_2$. Krystallisirt bei freiwilligem Verdunsten undeutlich. — $\text{Zn}\bar{\text{A}}_2$. Krystallinisch löslich in kaltem Wasser, in heißem nicht viel leichter. — $\text{Cu}\bar{\text{A}}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Kleine, Prismen, in kaltem Wasser sehr wenig löslich. — $\text{Ag}\bar{\text{A}}$. Federförmige Krystalle, schw in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heißem.

Aethylester $\text{C}_5\text{H}_5\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_3$. *Bildung.* Aus dem Silbersalz und $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ (S Siedep.: 175° .

Valerolaktid $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von α -Oxyisovalerians Rohre auf 200° (S., S.). — Feine Nadeln (aus verd. Alkohol); Schmelzp.: 136° . l in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol. Sublimirbar. Wird von verdün kalien und Ammoniak kaum angegriffen.

Amid $\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_2\cdot\text{NH}_2$. *Darstellung.* Man lässt die Lösung des Nitrils in dem Volumen rauchender Salzsäure über Kalk verdunsten, zieht den Rückstand mit Aether schüttelt die ätherische Lösung mit Soda (LIPP). — Grofse, blättrige Krystalle. Sc 104° . Destillirt unzersetzt (?). Ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohe schwerer in Aether.

Nitril $C_4H_7O(CN)$. *Bildung.* Entsteht sehr leicht beim Zusammenbringen von Isobutyraldehyd mit absoluter Blausäure. $C_4H_7O + CNH = C_4H_7NO$ (LIPP). — Siedep.: -17° flüssig. Spec. Gew. = 0,95612 bei 0° . Fängt bei 135° zu sieden an und zerfällt hierbei in HCN und Isobutyraldehyd. Löslich in 5 Vol. Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether, schwer in Ligroin. Löst sich leicht in rauchender Salzsäure unter Bildung von Oxyisovaleriansäure-Amid.

α -Aethoxyisovaleriansäure $(CH_3)_2CH.CH(OC_2H_5).CO_2H$. *Bildung.* Man erhält den Aethylester $C_4H_9(OC_2H_5).O.C_2H_5$ aus α -Bromisovaleriansäureester und Natriumalkoholat (DUVILLIER, Bl. 30, 506). — Das Zinksalz ist harzig, löst sich wenig in kochendem Wasser und schmilzt darin. Es löst sich in Aether.

α -Thiooxyisovaleriansäure $C_4H_9SO_2 = (CH_3)_2CH.CH(SH).CO_2H$. *Bildung.* Aus α -Bromisovaleriansäure und alkoholischem KHS (DUVILLIER). — Gleich ganz der Thiooxybuttersäure $CH_3.CH_2.CH(SH).CO_2H$.

β -Oxyisovaleriansäure (β -Oxyisobutylameisensäure) $(CH_3)_2C(OH).CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Dimethylallylcarbinol mit Chromsäuregemisch, in der Weise (M. u. A. SAYTZEW, A. 185, 163; Z. 8, 374). — Bei der Oxydation von Isobutylameisensäure $(CH_3)_2CH.CH_2.CO_2H$ mit verdünnter, alkalischer Chamäleonlösung (MILLER, B. 100, 273). — *Darstellung.* Man behandelt (je 20 g) Dimethylallylcarbinol mit Chamäleonlösung (54 g $KMnO_4$, 2100 g H_2O) (SCHIROKOW, Z. 11, 410).

Syrup. leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Nicht mit Wasserdämpfen flüchtig. Wird vom Chromsäuregemisch zu CO_2 , Essigsäure und Aceton oxydirt.

Salze: SAYTZEW. — $Ca(C_4H_7O_3)_2 + 12H_2O$. Amorph, in Wasser leicht löslich. Das wasserfreie Salz krystallisirt in kleinen Nadeln. — $Ba\bar{A}_2$ (bei 100°). Prismen, leicht löslich in Wasser. — $Zn\bar{A}_2$ (bei 100°). Prismen, leicht löslich in Wasser. — $Cu\bar{A}_2$. Hexagonale Tafeln, in Wasser leicht löslich; krystallisirt auch rhombisch mit $2H_2O$ (MILLER). — $Ag\bar{A}$. Monoklinische Prismen oder Nadeln, sehr beständig, in Wasser schwer löslich.

Aethylester $C_4H_9.C_2H_5O_3$. *Darstellung.* Aus dem Silbersalz und C_2H_5J . — Siedep.: 100° . Geht beim Behandeln mit PCl_5 in Dimethylakrylsäureester $C_4H_6(C_2H_5O_2)$ über (MANZIN, SAYTZEW, A. 197, 73).

Säure $C_4H_7O_3 = CH_3.CH(OH).CH_2.CH_2.CO_2H$ (?). Nicht im freien Zustande bekannt. Ihr Anhydrid (Lakton) entsteht beim Kochen der Säure $C_4H_7BrO_3$ (Additionsprodukt von HBr an Allylessigsäure $C_3H_5O_2$) mit Wasser (FITTIG, B. 13, 955). — Das Anhydrid ist flüssig und siedet bei $206-207^\circ$.

Säuren $C_6H_{11}O_3$.

Leucinsäure $CH_3(CH_2)_4.CH(OH).CO_2H$. *Bildung.* Aus Leucin und salpetriger Säure (STRECKER, A. 68, 55; vgl. GÖSSMANN, A. 91, 135). — *Darstellung.* Man leitet die kochende, wässrige Lösung von Leucin, die mit Salpetersäure angesäuert ist, salpetrige Säure, schüttelt die Lösung mit Aether aus, fällt die rohe Leucinsäure in der Siedehitze mit Zinkoxyd und krystallisirt das Zinksalz aus Alkohol um (WAAGE, A. 118, 297).

Säulen oder Nadeln; Schmelzp.: 73° . In Wasser, Alkohol und Aether sehr leicht löslich; sublimirt schon bei 100° . Beim Erhitzen auf 225° und auch bei längerem Erhitzen auf 100° entsteht ein syrupförmiges, in Wasser unlösliches Anhydrid.

Salze: WAAGE; THUDICHUM, J. 1861, 780. — $Ca(C_6H_{11}O_3)_2$. Nadeln. — $Ba\bar{A}_2$. Nadelartige Krystalle (aus Alkohol). — $Zn\bar{A}_2 + H_2O$. Schuppen; 1 Thl. löst sich bei 16° in 1 Thl. Wasser und in 204 Thln. kochendem Wasser, leichter in kochendem Weingeist. — $Al\bar{A}_3$. Rothe Krusten. — $Cu\bar{A}_2$. Schwach blau gefärbte Schüppchen (aus Weingeist). — $Ag\bar{A}$. Krystalle, ziemlich leicht löslich in kochendem Wasser.

Leucinimid $C_6H_{11}NO$ siehe S. 300.

α -Oxycapronsäure $CH_3(CH_2)_4.CH(OH).CO_2H$. *Bildung.* Durch Kochen von Capronsäure (dargestellt durch Erhitzen von Gährungscaprone mit Brom auf $-11,5^\circ$) mit Nodalösung (JELISAFOW, Z. 12, 367; vgl. LEY, Z. 9, 139). — *Darstellung.* Aus dem Reaktionsprodukt durch Ansäuern mit H_2SO_4 und Ausschütteln mit Aether aus. Die Säure wird mit Wasser gekocht, um flüchtige Beimengungen zu entfernen. Dann fällen man die Säure an Baryt und krystallisirt das Baryumsalz um.

Strahlig oder kugelförmig vereinigte Nadeln. Schmelzp.: $60-62^\circ$ (J.). Verflüchtigt nicht mit Wasserdämpfen. Bei längerem Erhitzen auf 100° sublimirt ein Theil der Säure, der Rest verwandelt sich in ein syrupförmiges Anhydrid, das sich leicht in Alkohol, Aether und Alkalien, aber nicht in Wasser löst. Mit Alkalien oder Erden ergeht es in Oxycaprone über. Oxycaprone wird von Chromsäuregemisch zu Valeraldehyd und Valeriansäure oxydirt (L.). — Die Salze krystallisiren; sie lösen

sich in heißem Wasser leichter als in kaltem, in absolutem Alkohol sind sie gar oder nur sehr wenig löslich (J.).

Das Ammoniaksalz bildet nicht zerfließliche Nadeln; es löst sich leicht in Alkohol. Das Natrium- und Kaliumsalz sind seifenartig, zerfließlich. Sie schmelzen bei 100° und lösen sich leicht in Alkohol. — $\text{Mg}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. Blättchen, ziemlich löslich in Wasser. — $\text{Ca}\bar{\text{A}}_2$. — $\text{Ba}\bar{\text{A}}_2$. Längliche, perlmutterglänzende Blättchen, löslich in 110 Thln. Wasser von 16°. — $\text{Zn}\bar{\text{A}}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. Flockiger Niederschlag, löslich bei 16° in 681 Thln. Wasser und in 470 Thln. siedendem Wasser; krystallisirt aus kochendem, wässrigen A mit $2\text{H}_2\text{O}$ in sehr feinen, seideglänzenden Nadeln. Beim Einkochen einer wässrigen Lsg. scheiden sich Nadeln des wasserfreien Salzes ab. — $\text{Cu}\bar{\text{A}}_2$. Mikroskopische, grüne Krystalle, sehr schwer löslich in Wasser. — $\text{Ag}\bar{\text{A}}$. Krystalldrüsen (aus kochendem Wasser).

Aethylester $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_3 = \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_3$. *Darstellung.* Durch Behandeln der Säure mit Alkohol und HCl (JELISAFOW). — Flüssig; leichter als Wasser.

Amid $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}_2 = \text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_2 \cdot \text{NH}_2$. *Darstellung.* Durch Stehenlassen des Esters mit concentrirtem, wässrigem Ammoniak (J.). — Glänzende Blättchen. Schmelzp.: 140°. Leicht löslich in Alkohol und in siedendem Wasser, ziemlich schwer in Aether.

Kommt der α -Oxycaprinsäure obige Formel zu, so müsste sie identisch mit I. sein.

3. Oxycaprinsäure. *Bildung.* Beim Kochen von Bromcaprinsäure (gebildet aus Hydrosorbinsäure und HBr) mit Wasser oder mit Sodalösung (FITTIG, A. 200, 116). — Dickflüssig; liefert beim Eindampfen der wässrigen Lösung ein öliges Anhydrid, das nicht in kaltem Wasser löst und erst beim Erwärmen mit viel Wasser wieder in Säure übergeht. — Die Salze sind syrupdicke oder gummiartige Massen, sehr löslich in Wasser oder Alkohol.

$\text{Ca}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_3)_2$. Glasartig; zerfließt an der Luft. — $\text{Ag} \cdot \text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_3$. Farbloser Niederschlag.

4. α -Oxyisobutylelessigsäure $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CO}_2\text{H}$. *Bildung.* Aus saurem Isovaleraldehyd und rauchender Salzsäure (ERLENMEYER, SIGEL, B. 7, 116). — Blätter. Wird von Chromsäuregemisch zu CO_2 , Isovaleraldehyd und Isovaleraldehyd oxydirt. Schmelzp.: 54—55° (LEY, Z. 9, 136).

Das Zinksalz krystallisirt und löst sich sehr schwer in Wasser. — Das Cadmiumsalz ist etwas löslicher. — Das Kupfersalz krystallisirt aus Alkohol; in Wasser ist es sehr schwer löslich. — Das Silbersalz krystallisirt in Nadeln (LEY).

Nitril (Blausaurer Isovaleraldehyd) $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CN}$. *Bildung.* Aus Isovaleraldehyd und Blausäure (ERLENMEYER, SIGEL). — Oel, leichter als Wasser und darin unlöslich, zerfällt beim Erhitzen in seine Bestandtheile. Mit Alkohol und Aether mischbar. Giebt an Kalilauge Blausäure ab. Zerfällt mit rauchender Salzsäure in NH_4Cl und α -Oxyisobutylelessigsäure.

5. γ -Oxyisocaprinsäure $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH}) \cdot \text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{H}$. *Bildung.* Das Anhydrid (Lakton) dieser Säure entsteht, neben etwas Brenzterebinsäure, bei der Destillation der Terebinsäure $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_4$ (FITTIG, BREDT, A. 200, 58 u. 259) und bei der Oxydation der Isocaprinsäure $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ mit KMnO_4 (BREDT, B. 13, 749).

Anhydrid $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2 = (\text{CH}_3)_2\text{C} \begin{smallmatrix} \diagup \text{C}_2\text{H}_4 \diagdown \\ \diagdown \text{O} \diagup \end{smallmatrix}$. Flüssig; indifferent. Dampfdichte 4. Leicht löslich in Wasser und daraus durch K_2CO_3 abscheidbar. Geht beim Kochen mit Baryt in γ -Oxyisocaprinsäure über.

6. Diäthoxalsäure $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}(\text{OH}) \cdot \text{CO}_2\text{H}$. *Bildung.* Der Methylester entsteht aus oxalsaurem Methyl, Jodäthyl und Zink bei 30—50° (FRANKLAND, DUPPA, A. 13, 13).

— Aethyloxalsäurechlorid $\text{C}_2\text{O}_2 \begin{smallmatrix} \diagup \text{OC}_2\text{H}_5 \diagdown \\ \diagdown \text{Cl} \diagup \end{smallmatrix}$ und Zinkäthyl geben Diäthoxalsäureäthyl (HENRY, B. 5, 949). — *Darstellung.* Trocknes, fein gekörntes, nur wenig amalgamirtes Zink (FITTIG, A. 200, 21) wird mit 409 g $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ und 191 g Oxaläther übergossen und 5 g Zn und 10 g Aether zugefügt. Man leitet die Reaktion durch gelindes Erwärmen ein und nach einigen Stunden heißes Wasser hinzu. Man destillirt und entzieht dem Destillat Diäthoxalsäureester durch Ausschütteln mit Aether. Ohne Zinkäthyl ist die Ausbeute gering, mehr Zinkäthyl steigert dieselbe nicht (CHAPMAN, SMITH, J. 1867, 451). — Trikliner Krystall (HAUSHOFER, J. 1877, 719). Schmelzp.: 74,5° (F., D.), 80° (HAUSHOFER). Sublimirt bei 50°. Löslich in 2,85 Thln. Wasser bei 17,5° (GEUTHER, WACKENRODER, Z. 1867, 1867). — Wird vom Chromsäuregemisch zu CO_2 und Diäthylketon $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CO}$ oxydirt (CHAPMAN, SMITH). — Beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 150° entstehen Diäthylketon und Aethylcrotonsäure $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2$. — PCl_5 erzeugt zunächst das Chlorid $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_2 \cdot \text{Cl}$, das beim Destilliren in Aethylcrotonsäurechlorid $\text{C}_6\text{H}_9\text{O} \cdot \text{Cl}$ übergeht (G., W.).

Salze: GEUTHER, WACKENRODER. — $NH_4C_6H_{11}O_3$. Blätter. — BaA_2 (F., D.). Krystallinisch; in Wasser, Alkohol und Aether sehr leicht löslich; krystallisiert mit $5H_2O$ in rhombischen Tafeln (HAUSHOFER). — ZnA_2 . Schuppen, löslich in 301 Thln. Wasser bei 16° (F., D., Z. 1866, 100); Nadeln, in heißem Wasser schwerer löslich als in kaltem (G., W.). — CuA_2 . Grünes Pulver. — $AgA + \frac{1}{2}H_2O$. Nadeln.

Methylester $CH_3.C_6H_{11}O_3$. Siedep.: 165° ; spec. Gew. = 0,9866 bei $16,5^\circ$ (FRANKLAND, DUPPA).

Aethylester $C_2H_5.C_6H_{11}O_3$. Darstellung. Aus Oxaläther, C_2H_5J und Zink (FRANKLAND, Z. 186, 109). — Siedep.: 175° ; spec. Gew. = 0,9613 bei $18,7^\circ$. Wird durch Basen leicht zerlegt, ebenso durch rauchende Salzsäure bei 110° . — PCl_5 (oder P_2O_5) erzeugt Aethylcrotonsäureester. — Mit PCl_5 erhält man α -Chlordiäthylacessäureester. $C_2H_5ClO_2.C_2H_5$ (LARKOWITZ, B. 6, 1175). — Zinkäthyl erzeugt mit dem Aethylester eine zähe Masse, welche durch Wasser in $Zn(HO)_2$, Diäthoxaläureester und C_2H_6 zerfällt (FRANKLAND, DUPPA, Z. 135, 20). $(C_2H_5)_2C(OH).CO_2C_2H_5 + Zn(C_2H_5)_2 = (C_2H_5)_2C \begin{smallmatrix} \diagup OZnC_2H_5 \\ \diagdown CO_2C_2H_5 \end{smallmatrix} + C_2H_6$ und $(C_2H_5)_2C \begin{smallmatrix} \diagup OZnC_2H_5 \\ \diagdown CO_2C_2H_5 \end{smallmatrix} + H_2O = (C_2H_5)_2C(OH).CO_2C_2H_5 + ZnO + C_2H_6$. — Jod wirkt auf die ätherische Lösung der Zinkverbindung ein und erzeugt C_2H_5J und $(C_6H_{10}O_3)_2Zn.ZnJ_2$, — eine gummiartige Masse.

Isoamylester $C_3H_7.C_6H_{11}O_3$. Bildung. Aus oxalsaurem Amyl, C_2H_5J und Zink (FRANKLAND, DUPPA, A. 142, 15). — Siedep.: 225° ; spec. Gew. = 0,93227 bei 13° .

α -Aethyl- β -Oxybuttersäure $CH_3.CH(OH).CH(C_2H_5).CO_2H$. Bildung. Aus Aethylcrotonsäureester $CH_3.CO.CH(C_2H_5).CO_2C_2H_5$ und Natriumamalgam (WALDSCHMIDT, A. 188, 100). — Syrup. Geht beim Stehen im trocknen Vacuum in ein Esteranhydrid über. Zerlegt beim Destilliren in Wasser und Aethylcrotonsäure $C_6H_{10}O_3$.

$K_2C_6H_{11}O_3$. Krystallinisch, zerfließlich. — $Cu.C_6H_{10}O_3$. Blaues Pulver, unlöslich. $C_6H_{11}O_3$. Blättchen, in kaltem Wasser fast unlöslich.

6. Säure $C_6H_{11}O_3 = CH_3.CH_2.CH(OH).CH_2.CH_2.CO_2H$ (?). Nicht in freiem Zustande bekannt. Das Anhydrid (Lakton) $C_6H_{10}O_3$ entsteht beim Kochen von Bromcapron- säure (gebildet durch Anlagern von HBr an Hydrosorbinsäure $C_6H_{10}O_3$) mit Wasser (WALDSCHMIDT, B. 13, 955). — Flüssig. Siedep.: 220° . Löst sich in Wasser zur neutralen Salzlösung und daraus durch K_2CO_3 abscheidbar.

Säuren $C_7H_{13}O_3$

7. α -Oxyönanthsäure $CH_3.(CH_2)_4.CH(OH).CO_2H$. Bildung. Beim Erhitzen von önanthsaurem Kalium mit Wasser auf 140° (HELM, B. 8, 1169). — Prismen; Schmelzp.: $59-60^\circ$. Sublimirbar. Schwer löslich in kaltem Wasser. — Nur das Kupfer- oder Silber Salz krystallisiren. Nach LEY (Z. 9, 141) schmilzt die Säure bei 65° und giebt bei Behandeln mit Chromsäuregemisch CO_2 , Capronsäure und Capronaldehyd.

Methylester $CH_3.C_7H_{13}O_3$. Siedep.: $160-165^\circ$.

Amid $C_7H_{13}O_3.NH_2$. Sechseckige Tafeln. Schmelzp.: 147° . In heißem Wasser leicht löslich.

Isoamylhydroxalsäure $(C_3H_7)_2CH(OH).CO_2H$. Bildung. Beim Erhitzen äquiva- lenter Mengen von Oxaläther und Isoamyljodid mit granulirtem Zink auf 100° und Zerlegen des Produktes mit Wasser entstehen Isoamylhydroxaläthylester $C_3H_7O_2.C_3H_7$ (Siedep.: $200-205^\circ$), Aethylisoamylloxalsäureäthylester $C_3H_7O_2.C_2H_5$ (Siedep.: 220°) und Diisoamylloxalsäureäthylester $C_3H_7O_2.C_2H_5$ (Siedep.: $260-264^\circ$) (FRANKLAND, DUPPA, Z. 1866, 490). In der wässrigen Lösung bleibt amyhydroxal- säure Zink gelöst. — Die Säure, aus dem Zinksalze abgeschieden, krystallisiert in Nadeln, die bei $60,5^\circ$ schmelzen.

$K_2C_7H_{13}O_3$. Große Schuppen in Wasser ziemlich löslich. — $Cu.C_7H_{13}O_3$. Kleine hell- grüne Schuppen, in Wasser sehr wenig löslich.

Aethylester $C_2H_5.C_7H_{13}O_3$. Siedep.: 203° . Spec. Gew. = 0,9449 bei 13° . Zerlegt durch Aethylester mit Baryt, so erhält man eine Amyhydroxalsäure von öligem Charakter, deren Calciumsalz krystallinisch und in Wasser löslich ist.

α -Methyläthyl- β -Oxybuttersäure $CH_3.CH(OH).C \begin{smallmatrix} \diagup CH_3 \\ \diagdown C_2H_5 \end{smallmatrix}.CO_2H$. Bildung. Aus Methyläthylacetessigester $CH_3.CO.C \begin{smallmatrix} \diagup CH_3 \\ \diagdown C_2H_5 \end{smallmatrix}.CO_2C_2H_5$ mit Natriumamalgam (SAUR, A. 188, 100). — Syrup, sehr leicht löslich in Wasser, wenig in Salzlösungen.

$\text{Na.C}_7\text{H}_{13}\text{O}_3$. (Ueber H_2SO_4 getrocknet). Krystallwarzen. — $\text{Cu.C}_7\text{H}_{13}\text{O}_3$. Hellblauer, linischer Niederschlag. — $\text{Ag.C}_7\text{H}_{13}\text{O}_3$. Blättchen, ziemlich leicht löslich in heißem Wasser.

4. **Amidotrimethyloxybuttersäure** $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{NO}_3 = (\text{NH}_2).\text{C}(\text{CH}_3)_2.\text{CH}_2.\text{C}(\text{CH}_3)_2$

Bildung. Beim Kochen von Amidotrimethylbutylaktid $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{NO}_2$ mit Baryt (HEINTZ, A. 192, 329). — Man versetzt, nach einstündigem Kochen, die erkaltete mit soviel CuSO_4 , dass aller Baryt ausgefällt ist und entzieht dem Niederschlag viel kochendes Wasser das Kupfersalz. Letzteres wird mit H_2S zerlegt. — Säure krystallisirt. Sie ist in Wasser ziemlich leicht löslich (in heißem nicht viel als in kaltem), fast gar nicht, selbst in kochendem, Alkohol. Zerfällt beim Erhitzen in Wasser und das Laktid $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{NO}_2$.

$\text{C}_7\text{H}_{15}\text{NO}_3.\text{HCl}$. — $(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{NO}_3)_2.\text{H}_2\text{SO}_4$. Krystalldrüsen, löslich in absolutem Alkohol, schwerlich in Aether. — $\text{Cu.C}_7\text{H}_{13}\text{NO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$. Grünblaue Krystallkörnchen. Sehr schwerlich selbst in siedendem Wasser, leichter in Alkohol. Zersetzt sich bei $140-145^\circ$ in CuO und Laktid $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{NO}_2$.

Amidotrimethylbutylaktid $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{NO}_2$. *Bildung.* Beim Kochen von saurem Blausäurediacetonamin $(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}.\text{HCN}).\text{HCl}$ mit rauchender Salzsäure (HEINTZ, A. 231; 192, 340). — Prismen. Sublimirbar. Schmilzt über 180° . In Wasser ziemlich leicht löslich. Wird beim Kochen mit Baryt allmählich in Amidotrimethyloxybuttersäure übergeführt. — Absorbirt bei gewöhnlicher Temperatur ein halbes Molekül HCl . Bei Erhitzen entweicht die absorbirte Salzsäure fast vollständig. — Mit salpetriger Säure entsteht

Trimethyloxybutylaktid $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_3 = (\text{OH})\text{C}(\text{CH}_3)_2.\text{CH}_2.\text{C}(\text{CH}_3)_2\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \\ \text{CO} \end{smallmatrix}$, ein in rhombischen Tafeln krystallisirender Körper, der sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether löst.

5. **β -Methylpropyläthylmilchsäure** $\begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{C}_3\text{H}_7 \end{smallmatrix} \text{C}(\text{OH}).\text{CH}_2.\text{CO}_2\text{H}$. *Bildung.* Oxydation von Methylallylpropylcarbinol $(\text{CH}_3)(\text{C}_3\text{H}_7)\text{C}(\text{C}_3\text{H}_5)\text{OH}$ (10 g) mit permanganatlösung (42 Thle. KMnO_4 , 840 ccm H_2O) in der Kälte (ZEMMEL, J. 11, 403). $\begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{C}_3\text{H}_7 \end{smallmatrix} \text{C}(\text{OH})(\text{CH}_2.\text{CH}:\text{CH}_2) + \text{O}_5 = \text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ — artig. — $\text{Ca}(\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_3)_2$ (bei 100°). Krystallinisch. — $\text{Ba}(\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_3)_2$ (bei 100°). Wie Calciumsalz. — $\text{Ag.C}_7\text{H}_{13}\text{O}_3$. Kurze Prismen.

6. **β -Diäthyläthylmilchsäure** $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}(\text{OH}).\text{CH}_2.\text{CO}_2\text{H}$. *Bildung.* Entsteht aus Oxalsäure, bei der Oxydation von (je 8 g) Diäthylallylcarbinol $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_2.\text{CH}:\text{CH}_2)$ mit Chamäleonlösung (32 g KMnO_4 , 640 ccm H_2O), in der Kälte (SCHIROKOW, J. 11, 403). — Dünne Nadeln. Schmelzp.: $71-73^\circ$.

$\text{Ca}(\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_3)_2$ (bei 110°). Amorph, löslich in Wasser. — $\text{Ag.C}_7\text{H}_{13}\text{O}_3$. Mikroskopisch.

7. **Säure** $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_3$. Das Anhydrid (Lakton) dieser im freien Zustande nicht bekannte Säure entsteht bei der trocknen Destillation der Terpenylsäure $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4$ (FRIEDLÄNDER, J. 13, 955). — Es ist flüssig und siedet bei $203-204^\circ$.

7. **Säuren** $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_3$.

1. **α -Oxycaprylsäure** $\text{CH}_3.(\text{CH}_2)_5.\text{CH}(\text{OH}).\text{CO}_2\text{H}$. *Bildung.* Man lässt gleich reines, trocknes Oenanthal und wasserfreie Blausäure 24 Stunden in der Kälte stehen, kocht dann $\frac{1}{4}$ Stunde lang mit dem anderthalbfachen Gewicht Salzsäure (spec. Gew. = 1,19) (ERLENMEYER, SIGEL, A. 177, 103). — Aus α -Bromcaprylsäure und Baryt (ERLENMEYER, SIGEL, A. 177, 103). — Große Platten. Schmelzp.: $69,5^\circ$. In Wasser sehr schwer löslich, leicht in Alkohol und Aether. Spaltet sich beim Erhitzen mit Salzsäure auf Oenanthal und Ameisensäure. — Das Chromsäuregemisch oxydirt zu CO_2 , C und Oenanthsäure (LEY). — Die Salze sind meist schwer löslich, krystallinisch. — Ammoniumsalz. In heißem Wasser viel leichter löslich als in kaltem.

Aethylester $\text{C}_2\text{H}_5.\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_3$. Siedep.: $229-230^\circ$ bei 715 mm.

Amid $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_2.\text{NH}_2$. *Darstellung.* Man lässt 1 Thl. Nitril mit $1\frac{1}{2}$ Thln. (spec. Gew. = 1,19) bei 40° stehen. — Blättchen. Schmelzp.: 150° . In kaltem Wasser ziemlich schwer löslich, leichter in Alkohol.

Nitril (blausaures Oenanthal) $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{NO}$. *Bildung.* Man lässt gleiche Theile Oenanthal und wasserfreie Blausäure in der Kälte stehen, bis eine Probe der Flüssigkeit sich in dem anderthalbfachen Gewicht von HCl (spec. Gew. = 1,19) auflöst. Dann verdampft man im Wasserbade (ERLENMEYER, SIGEL). — Oel; spec. Gew. = 0,85 bei 17° . Bleibt bei -16° flüssig. In Wasser löst es sich etwas, leicht in Alkohol.

latter. Zerfällt bei 110—115° in seine Bestandtheile. Beim Behandeln mit Kalilauge, in der Kälte, wird Blausäure abgespalten. Mit Soda, leichter mit rauch. HCl, geht das Nitril in das Amid über.

2. Dipropyloxalsäure $(CH_3CH_2CH_2)_2C(OH)CO_2H$. Nur die **Tetrabromsäure** $H_2Br_4O_3 = (CH_2Br.CHBr.CH_2)_2C(OH)CO_2H$ ist bekannt. Sie entsteht durch Addition von Brom an Diallyloxalsäure $C_6H_{10}O_3$ (SAYTZEW, A. 185, 189). — Krystallinisch erstarrendes Oel.

1. Diisopropyloxalsäure (Oxyisocaprylsäure) $[(CH_3)_2CH]_2C(OH)CO_2H$. *Bildung.* Aus Oxaläther, Isopropyljodid und Zink, neben α -Oxyisovaleriansäureäthylester (ARKOWNIKOW, Z. 1867, 516). — Nadeln. Schmelzp.: 110—111°. Sublimirbar. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Wird vom Chromsäuregemisch in Diisopropylketon $(C_3H_7)_2CO$ oxydirt. Mit HJ entsteht Isopropyljodid (?). Beim Erhitzen mit Wasser und einigen Tropfen H_2SO_4 auf 160° erhält man eine bei 85° siedende Flüssigkeit ($C_7H_{14}O_3$?).

$Ba(C_8H_{16}O_3)_2 + 3H_2O$. Kleine Nadeln. — Das Zinksalz ist ein flockiger Niederschlag.

1. Diäthyl- β -Oxybuttersäure $CH_3CH(OH)C(C_2H_5)_2CO_2H$. *Bildung.* Beim Behandeln einer kaltgehaltenen Lösung von Diäthylacetessigester $CH_3CO.C(C_2H_5)_2CO.C_2H_5$ in absolutem Alkohol, mit Natriumamalgam entsteht das Natriumsalz der Diäthyloxybuttersäure. Das freie Alkali neutralisirt man von Zeit zu Zeit mit verdünnter Schwefelsäure (KNAPP, A. 201, 65). — Gelblicher Syrup. Erstarrt nicht im Kältegemisch. Sehr viskös. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, schwerer in Wasser. Bildet beim Längerem Stehen im Vacuum Esteranhydride. Zerfällt bei der Destillation fast glatt in Aldehyd und Diäthylessigsäure. $CH_3CH(OH)C(C_2H_5)_2CO_2H = CH_3CHO + C_2H_5CH_2CO_2H$.

$NaC_8H_{15}O_3 + 6H_2O$. Syrup, erstarrt im Exsiccator zu Blättchen. Fast in jedem Verhältniss löslich in Wasser und absolutem Alkohol. — $Cu.C_8H_{15}O_3$. Das Natriumsalz giebt mit $CuSO_4$ einen apfelgrünen, amorphen Niederschlag $[Cu(C_8H_{15}O_3)_2]$, der sich in Wasser löst. Die wässrige Lösung scheidet beim Kochen das basische Salz als dunkelblaues Pulver ab. — $Ag.C_8H_{15}O_3$. Gelber, amorpher Niederschlag.

Säuren $C_9H_{18}O_3$.

Aethylisoamyloxalsäure $(CH_3)_2CH.CH_2CH_2CH_2CH_2C(OH)CO_2H$. *Bildung.* Der Äthylester entsteht aus Oxalsäureäthylester, Jodisoamyl und Zink (siehe Isoamylhydroxal- säure S. 437) (FRANKLAND, DUPPA, A. 142, 6). — Allmählich krystallinisch erstarrendes Oel. — $BaC_9H_{17}O_3$ und $Ag.C_9H_{17}O_3$ sind in Wasser löslich.

Äthylester $C_2H_5.C_9H_{17}O_3$. Siedep.: 224—225°. Spec. Gew. = 0,9390 bei 13°. FRANKLAND und DUPPA halten diese Säure für einen Aethyläther der Isoamylhydroxal- säure $C_9H_{19}CH(OC_2H_5)CO_2H$.

β -Dipropyläthylenmilchsäure $(C_3H_7)_2C(OH)CH_2CO_2H$. *Bildung.* Bei der Oxydation von (je 10 g) Allyldipropylcarbinol $(CH_3CH_2CH_2)_2C(OH)(CH_2CH=CH_2)$ mit Chromsäurelösung (27 g $KMnO_4$, 540 g H_2O) (SCHIROKOW, Z. 11, 406). — Syrup, wenig löslich in kochendem Wasser. — Das Calciumsalz ist in starker Essigsäure löslich (Unterschied und Trennung von Oxalsäure). — $Ag.C_9H_{17}O_3$. Prismatische Krystalle.

Säuren $C_{11}H_{22}O_3$.

Diisoamyloxalsäure $(C_6H_{11})_2C(OH)CO_2H$. *Bildung.* Oxalsäureäthylester, Jodisoamyl und Zink (siehe Isoamylhydroxalsäure) geben Diisoamyloxalsäureäthylester (FRANKLAND, DUPPA, A. 142, 8). — Seidenartige Fasern. Schmelzp.: 122°. Sublimirbar. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol oder Aether.

$BaC_{11}H_{20}O_3$. Kleine Nadeln, wenig löslich in kaltem Wasser.

Äthylester $C_2H_5.C_{11}H_{20}O_3$. Siedep.: 262°. Spec. Gew. = 0,9137 bei 13°.

Isoamylester $C_6H_{11}.C_{11}H_{20}O_3$. *Bildung.* Werden äquivalente Mengen von oxal- säureäthylester, Isoamyljodid und Zink gelinde erwärmt und das Produkt mit Wasser destillirt, so entsteht Diisoamyloxalsäureisoamylester, neben einem bei 215—220° siedenden Ester $C_6H_{11}.C_6H_{11}O_3$ (?). — Siedep.: 280—290°.

Säuren $C_{12}H_{24}O_3$.

Tampicolsäure siehe Tampicin (Glukoside).

11. Säure $C_{17}H_{34}O_2$.

Oxymargarinsäure. *Vorkommen.* Frei, neben Palmitin- und Margarinsäure Leichenwachs (EBERT, B. 8, 775). — Man entfernt die beigemengten Säuren durch Filtration in alkoholischer Lösung, mit Magnesiumacetat und schlägt dann die Oxymargarinsäure durch alkoholisches Bleiacetat nieder. — Nadelartige Blättchen. Schmelzp.: 80° .

Das Magnesiumsalz krystallisirt aus Alkohol, worin es ziemlich leicht löslich in Körnern. — $Ag.C_{17}H_{33}O_2$. Amorphe Flocken.

12. Säuren $C_{18}H_{36}O_2$.

Man kennt nur Bromderivate dieser Säuren, welche sich von der Ricinölsäure Ricinelaïdinsäure ableiten (ULRICH, Z. 1867, 545).

1. **Säuren $C_{18}H_{34}Br_2O_2$.** Ricinölsäurebromid. Oel, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und besonders in Aether. Das Brom kann darin nicht gegen Wasserstoff ausgetauscht werden. Zersetzt sich beim Erwärmen. Geht durch alkoholisches Kali in Ricinölsäure $C_{18}H_{33}BrO_2$ über.

Das Kalium- und Ammoniumsalz sind in Wasser sehr schwer, in Alkohol leicht löslich. Die anderen Salze sind zähe, klebrige Massen.

Ricinelaïdinsäurebromid. Dickflüssiges Oel. Zerfällt mit alkoholischem Kaliumbromid in HBr und Monobromricinelaïdinsäure $C_{18}H_{33}BrO_2$.

2. **Säure $C_{18}H_{33}Br_2O_2$.** *Bildung.* Aus Monobromricinölsäure und Brom. Dickflüssiges, äußerst unbeständiges Oel. Giebt beim Erhitzen mit alkoholischem Kali auf 120° Ricinölsäure.

3. **Säure $C_{18}H_{32}Br_2O_2$.** *Bildung.* Aus Ricinsteaursäure $C_{18}H_{32}O_2$ und Brom (ULRICH). — Sehr dickflüssiges Oel. Unbeständig. Giebt mit alkoholischem Kali Octylalkohol und Ricinsteaursäure (?).

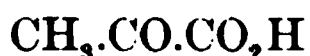
XXIII. Säuren $C_nH_{2n-2}O_2$.

Ebenso wie es ein- und zweiatomige Alkohole $C_nH_{2n}O$ giebt, zerfallen auch die spondirenden Säuren $C_nH_{2n-2}O_2$ in einbasisch-einatomige und einbasisch-zweiatomige. In den ersteren ist ein Sauerstoffatom (außer der Carboxylgruppe) an ein Kohlenstoffatom (Aldehyd- und Ketonensäuren) oder an zwei Kohlenstoffatome (Anhydrosäuren) gebunden.

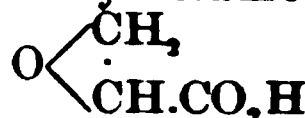
Aldehydsäure



Ketonensäure



Anhydrosäure

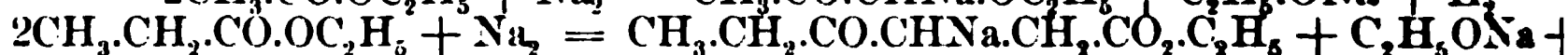
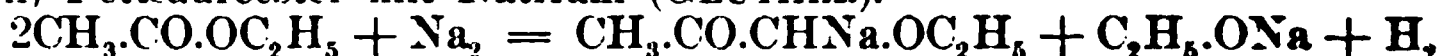


Glyoxalsäure

Brenztraubensäure

Epihydrincarbonensäure.

Die Aldehydsäuren sind einbasische Säuren, die aber gleichzeitig alle typischen Reaktionen der Aldehyde zeigen. — Die Ketonensäuren entstehen beim Behandeln (gesättigten) Fettsäureester mit Natrium (GEUTHER).



Sie entstehen ferner beim Behandeln der Säurecyanide $C_nH_{2n-1}O.CN$ mit Wasser bei der Wärme. $CH_3.CO.CN + 2H_2O + HCl = CH_3.CO.CO_2H + NH_4Cl$. Beim Erhitzen in der Kälte bilden sich zunächst die Amide dieser Säuren. $CH_3.CO.CN + H_2O = CH_3.CO.NH_2$.

Ketonensäuren, in denen ein oder zwei hydrogenisirte Kohlenstoffatome zwischen zwei CO-Gruppen stehen, existiren nicht im freien Zustande. Man kennt nur Ester: $CH_3.CO.CH_2.CO_2.C_2H_5$; $CH_3.CO.CH(CH_3).CO_2.C_2H_5$. Durch die beiderseits vorhandenen sauren Gruppen ($R.CO-$ und $-CO_2R$) ist der Wasserstoff an jenem Kohlenstoffatom leicht vertretbar. Beide Wasserstoffatome können gegen Metalle oder ausgetauscht werden, aber nur stufenweise, ein Atom nach dem andern. Mit Natrium erhält man z. B. $CH_3.CO.CHNa.CO_2.C_2H_5$, doch kann direkt nicht mehr als ein Natriumatom eingeführt werden. Aus dem Natriumsalz lassen sich durch doppelte Umsetzung Salze der anderen Basen gewinnen, und beim Behandeln mit Jodüren wird das Natrium durch Alkyle vertreten $CH_3.CO.CHNa.CO_2.C_2H_5 + CH_3J = CH_3.CO.CH(CH_3).CO_2.C_2H_5$. In diesen substituirten Ketonensäuren lässt sich nun abermals ein Natriumatom oder ein Alkyl einführen: man erhält zweifach-substituirte Ketonensäuren. $CH_3.CO.C(CH_3)_2.CO_2.C_2H_5$; $CH_3.CO.C(CH_3)(C_2H_5).CO_2.C_2H_5$. Auf Letztere ist Natrium ohne Wirkung. Ester der Ketonensäuren zerfallen beim Behandeln mit Baryt (oder sehr verdünnter Lauge) in CO_2 , Alkohol und Ketone: $CH_3.CO.C(C_2H_5)_2.CO_2.C_2H_5 + H_2O = CO_2 +$

$CO.CH(C_2H_5)_2$. Mit Natriumalkoholat geben die freien, sowie monosubstituierten Ester zunächst das Natriumsalz: $CH_3.CO.CH_2.CO_2.C_2H_5 + NaC_2H_5O = CH_3.CO_2.C_2H_5 + C_2H_5.OH$. Beim Erhitzen mit überschüssiger, sehr concentrirter, oder Kalilauge tritt Spaltung ein in Alkohol und 2 Mol. Fettsäure. $CH_3.CO_2.C_2H_5 + 2KHO = CH_3.CO_2K + CH(C_2H_5)_2.CO_2K + C_2H_5.OH$ (WISLIZENUS, 1).

ersetzt leicht den Wasserstoff der $CO.CH_2.CO_2R$ -Gruppe. Aus $CH_3.CO.CH_2.CO_2C_2H_5$ entsteht $CH_3.CO.CCl_2.CO_2.C_2H_5$; aus $CH_3.CO.CH(C_2H_5).CO_2.C_2H_5$ entsteht $CH_3.I_2.CO_2.C_2H_5$.

Phosphorsuperchlorid wirkt nicht nur auf die Carboxylgruppe, sondern auch auf die Estergruppe ein. Mit Acetylessigäther z. B. erhält man zunächst (wahrscheinlich): $CH_3.CO.C_2H_5 + PCl_5 = CH_3.CCl_2.CH_2.COCl + 2POCl_3 + C_2H_5Cl$. Das entstandene Acetylchlorid reagiert aber im Momente der Bildung sofort Salzsäure: $CH_3.CCl_2.CH_2.COCl + H_2O = CH_3.CCl_2.CH_2.CO_2H$ und $= CH_3.CCl:CH.CO_2H$ (GEUTHER). Ebenso verhalten sich die substituirten Ketonsäuren (DEMARÇAY, B. 10, 732).

Ammoniak bewirkt nicht nur die Bildung von Amiden der Ketonsäuren, sondern es greift auch direkt an die Ester an, unter Wasserabscheidung. $C_2H_5O.CH(C_2H_5).CO_2H + NH_3 = C_2H_5.OH + C_2H_5O.CH(C_2H_5).CONH_2$ und $= C_4H_{13}NO_2 + H_2O$.

Monosubstituirten Acetessigäther liefern mit Brom leicht Substitutionsprodukte. Aus Acetessigäther entstehen: $CH_3.CO.CBr(CH_3).CO_2.C_2H_5$ und $CH_3.Br.CO.CBr(CH_3).$

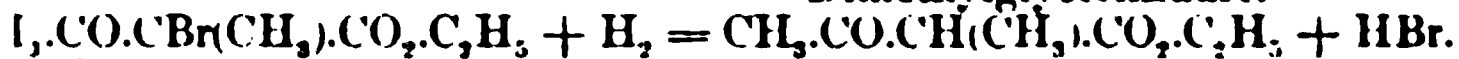
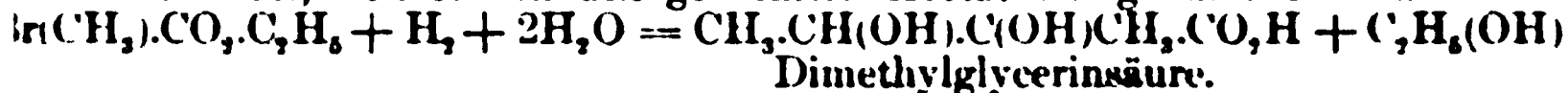
Bleiben die Produkte mit der gleichzeitig entstandenen Bromwasserstoffsäure stehen, so tritt Spaltung, unter Bildung von gebromten Säuren ein.



Man kann zu einer Zeit, wo die Spaltung der gebromten Acetäther durch HBr noch unvollständig ist, dem Gemenge alkoholische Kalilauge hinzu, so entzieht diese das Brom, aber zugleich reducirend:



Man erhält also Säuren $C_nH_{n-4}O_3$ und $C_nH_{n-4}O_3$. Der Wasserstoff wird bei der Reduction nicht frei, weil er von den gebromten Acetäthern gebunden wird.



(B. 33, 516.)

Die analoge Bildungsweise von Säuren durch Behandeln von dialkylierten Acetessigäthern mit Brom und alkoholischem Kali gelingt nicht (DEMARÇAY, B. 33, 577).

Einige Säuren, wie z. B. $CH_3.CO.CH_2.CH_2.CO_2H$ existiren im freien Zustande und sind gegen Basen beständig. Beim Behandeln mit Natriumamalgam, in schwach alkoholischer Lösung, gehen alle Ketonsäuren in Oxyssäuren $C_nH_{n-2}O_3$ über.

Die Oxyssäuren scheinen schwerer reducirt zu werden. Die Epihydrinsäuren werden z. B. von Natriumamalgam nicht angegriffen.



Oxalsäure $CHO.CO_2H$ s. Oxalsäure.



Milchsäure $CH(OH).CO_2H$ (oder wahrscheinlicher $CHO.CH_2.CO_2H$). Beim Kochen von β -Chlorakrylsäureester mit Baryt, neben Malonsäure $C_3H_4O_4$ (BISCHOFF, A. 179, 91). — Sehr unbeständige Säure, geht leicht in Malonsäure über: $C_3H_4O_4 + H_2O = C_3H_4O_4 \text{ (Malonsäure)} + C_2H_4O_2 \text{ (Aethylenmilchsäure?)}$.

Akrylsäure (Glycidssäure). *Bildung.* Beim Schütteln von α -Chlormilchsäure $HCl.CO_2H$ mit alkoholischer Kalilösung in der Kälte (MELIKOW, B. 13, 271) oder aus β -Chlormilchsäure $CH_2Cl.CH(OH).CO_2H$ (ERLENMEYER, B. 13, 458). — Die Säure ist flüssig, stark sauer. In allen Verhältnissen mit Wasser, Alkohol und Aether löslich. Ihr Dampf riecht stechend und greift die Schleimhäute an. Sie verdunstet direkt mit Wasser zu Glycerinsäure $C_3H_6O_4$; mit rauchender Salzsäure zu α -Chlorhydrinsäure $CH_2Cl.CH(OH).CO_2H$ (Schmelzpt.: 78–79°); mit NH_3 zu Amidomilchsäure $CH_2Cl.CH(OH).CONH_2$.

Die Kalksalze $C_3H_3O_4 + \frac{1}{2}H_2O$ (über Schwefelsäure) (E.). — $K.C_3H_3O_4 + \frac{1}{2}H_2O$. Kugel- oder Nadelkrystallaggregate. Zersetzt sich oberhalb 80°. — Das Calciumsalz ist in

löst und im Vacuum verdunstet (GRIMAU, *Bl.* 21, 391). — Monokline Tafeln (*B.* J. 1879, 609), die an der Luft verwittern; schmilzt wasserfrei bei 89—91° (WICHE 93° (CLERMONT). Löslich in Wasser und Aether. Wird von Silberoxyd, in der Mesoxalsäure (?) übergeführt; NH_3 erzeugt Imidobrenztraubensäure. — Mit entsteht Tartronsäure $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_5$ (GRIMAU, *B.* 10, 903).

Tribrombrenztraubensäure $\text{C}_3\text{HBr}_3\text{O}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$. *Bildung.* Bei der Ein von Brom auf eine wässrige Lösung von Brenztraubensäure (oder Milchsäure) (GRIMAU, *Bl.* 21, 393). Beim Eintragen von Brom in eine ätherische Milchsäure entsteht Tribrombrenztraubensäureäthylester (KLIMENKO, *Ж.* 8, 125). — Blättchen; Schmelzpt. 104°; die wasserfreie Säure schmilzt bei 90°. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem; leicht löslich in Alkohol und Aether. Zerfällt mit Ammoniumbleizucker sofort in Bromoform und Oxalsäure. $\text{C}_3\text{HBr}_3\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{CHBr}_3 + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$. Dieselbe Zersetzung tritt beim Kochen mit Wasser ein.

Äthylester $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{C}_3\text{Br}_3\text{O}_3$. Große, rhombische Prismen (aus Aether). Schmelzpt. 95—97°. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol, sehr leicht in Aether (KLIMENKO).

Thiobrenztraubensäure $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2\text{S}\cdot\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_3$. *Bildung.* Beim Einleiten in Brenztraubensäure fällt ein Pulver $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_5\text{S}$ heraus (BÖTTINGER, *A.* 188, 188). Äußerst leicht löslich in Wasser; schmilzt unter Zersetzung bei 87°. Zerfällt beim Kochen mit Wasser, unter Bildung von H_2S und Brenztraubensäure. Beim Kochen mit HJ wird Thiomilchsäure $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2\text{S}$ gebildet.

3. **Akrylcolloide** $(\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_3)_x$. Siehe S. 361.

3. Säuren $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$.

1. **Oxycrotonsäure** $\text{CH}_2:\text{C}(\text{CO}_2\text{H})\cdot\text{CH}_2(\text{OH})$ (?). *Bildung.* α -Epidichlorhydrin ($\text{CH}_2\text{Cl}\cdot\text{CHCl}\cdot\text{CH}_2\text{Cl}$) wird mit KCy und Alkohol gekocht und die gebildeten Cyanüre durch Wasser zerlegt. Man erhält Tricarballoisäure und wenig Oxycrotonsäure, welche durch Fällen ihrer neutralen Lösung mit Bleizucker trennt. Tricarballoisäure Oxycrotonsäure bleibt in Lösung (CLAUS, *A.* 170, 126). $\text{C}_3\text{H}_4\text{Cl}_2 + \text{KC}_3\text{N} = \text{CH}_2\text{Cl}\cdot\text{CHCl}\cdot\text{CH}_2\text{Cl} + \text{KCl}$ und $\text{C}_3\text{H}_4\text{Cl}_2\cdot\text{CN} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3 + \text{NH}_3 + \text{CH}_2\text{Cl}_2$. — Syrup.

Das Baryumsalz ist ein Syrup; das Bleisalz krystallisiert in breiten Nadeln. — A. Käsiger Niederschlag.

. O .

2. **Epihydrincarbonensäure** $\text{CH}_2\cdot\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$. *Bildung.* Aus Epichlorhydrin und KCy wird Epihydrincyanid bereitet und dieses durch Säuren zerlegt (PAZSE [2] 1, 82). — *Darstellung.* Man gießt 20 g Epichlorhydrin in die Lösung von 15 g freiem Cyankalium in 60 g Wasser und kühlt ab. Das ausgeschiedene Epihydrincyanid man mit roher, rauchender Salzsäure (HARTENSTEIN, *J. pr.* [2] 7, 295). — Lange Zeit leicht löslich in heißem Wasser, wenig in kaltem. Schmelzpt.: 225°. Verbindet sich mit Chloracetyl, NaHSO_3 oder HCl . Natriumamalgam, sowie Zinn und Salzsäure ohne Wirkung. Mit HJ entsteht bei 160° Buttersäure.

Das Bleisalz wird durch Fällung in breiten Blättchen erhalten. — $\text{Ag}\cdot\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_3$ Niederschlag.

Äthylester $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_3$. *Bildung.* Aus Epichlorhydrin, Chlorameisen (einprocentigem) Natriumamalgam (KELLY, *B.* 11, 2225). $\text{C}_3\text{H}_5\text{ClO} + \text{Cl}\cdot\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5 = 2\text{NaCl} + \text{C}_4\text{H}_5\text{O}_3\cdot\text{C}_2\text{H}_5$. — Stechend riechende Flüssigkeit. Siedep.: 145—147°. Gew. = 0,9931 bei 21,5°. Zerfällt durch concentrirte Kalilauge in CO_2 , Wein, Allylalkohol.

Nitril (Epicyanhydrin) $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}\cdot\text{CN}$. Breite Prismen. Schmelzpt.: 162°. Löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser und Alkohol.

3. **Itabrenztraubensäure**. *Bildung.* Bei der Destillation von Itaweinsäure (WILM, *A.* 141, 37). — Zähflüssig, unzersetzt flüchtig, sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol.

$\text{Ba}(\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_3)_2$ (bei 100°). Amorph, glasig. — $\text{Pb}(\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_3)_2$. Amorph; ist nach dem Erhitzen sehr schwer löslich in Wasser.

4. **Propionylameisensäure** $\text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{CO}_2\text{H}$. *Bildung.* Entsteht beim Erhitzen von Propionylcyanid mit Salzsäure (CLAISEN, MORITZ, *B.* 13, 2121). $\text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CN} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{HCl} = \text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{CO}_2\text{H} + \text{NH}_4\text{Cl}$. — *Darstellung.* Gut gekühltes Propionylcyanid wird mit der 1 Mol. H_2O entsprechenden Menge höchst concentrirter Salzsäure versetzt und das nach einiger Zeit erstarrte Gemisch $\frac{1}{2}$ —1 Stunde lang mit Salzsäure (d. Sp. = 1,10) erwärmt. Die freie Säure wird durch Aether ausgezogen und von etwas be-

säure, durch Fraktioniren im Vacuum, befreit. — Eigenthümlich riechendes Oel. Siedet bei 74—78° (bei 25 mm). Spec. Gew. = 1,200 bei 17,5°. Wird von Natrium in α -Oxybuttersäure übergeführt. — Die Salze sind meist in Wasser löslich. $(C_4H_7O_2)_2 + H_2O$. Kleine, flache Prismen; in Wasser nicht leicht löslich. — $Ag\bar{A}$. mäßig löslich in kaltem Wasser, leicht in heissem. Scheidet beim Kochen mit Wasser ab.

amid $C_4H_7O.NH_2$. *Darstellung*. Durch Behandeln von Propionylecyanid mit rauchensäure in der Kälte (CLAISEN, MOBITZ). — Flache Prismen und Blättchen (aus l. Schmelzp.: 116—117°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwerer in

acetylessigsäure $CH_3.CO.CH_2.CO_2H$ (GEUTHER, J. 1863, 323; Z. 1866, 5; WISLIZENUS, A. 186, 161).

orkommen. Gebunden, wahrscheinlich als Natriumsalz, im Harn bei Diabetes (GEUTHER; RUPSTEIN, Fr. 14, 419). Bei der Zersetzung des Salzes erscheint Aceton im Harn. — *Bildung*. Natrium wirkt auf Essigsäureester nach der Gleichung ein: $2CH_3.CO_2.C_2H_5 + Na_2 = CH_3.CO.CHNa.CO_2.C_2H_5 + C_2H_5O.Na + H_2$. Methylacetat entsteht $CH_3.CO.CHNa.CO_2.CH_3$ u. s. w. Durch Zerlegen der Natriumverbindung mit Essigsäure gewinnt man den freien Acetessigester.

Methylester $CH_3.C_2H_5O_2$ (BRANDES, Z. 1866, 454). — Siedep.: 169—170° (cor.); spec. Gew. = 1,037 bei 9°. Färbt sich mit Eisenchlorid dunkelkirschroth. Zerfällt beim Erhitzen mit starken Basen oder Säuren in CO_2 , Aceton und Holzgeist.

Natriumacetat $CH_3.CO.CHNa.CO_2.CH_3$. Leicht löslich in Wasser; zersetzt sich beim Kochen damit in Aceton und Holzgeist. In Aether schwer löslich, leichter in alkoholhaltigem. Erhitzen im Kohlensäurestrom auf 170° destilliren Methylacetat und acetessig-Methyl über. — $Cu(C_2H_3O_2)_2 + 2H_2O$ wird durch Lösen von acetessigsäurem in Barytwasser und Hinzufügen von Kupferacetat erhalten. — Blassgrüne Krystalle, schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

Methylester $C_2H_5.C_2H_5O_2$. *Darstellung*. Zu einem Kilo reinem (wiederholt über Wasser destillirtem) Essigäther giebt man 100 g Natrium in erbsengroßen Stücken. Lässt die Reaction sich entwickeln nach, so erhitzt man (noch 2—2½ Stunden lang) im Wasserbade (am besten bis zur völligen Lösung des Metalls. In die noch warme Masse werden 550 g 50 pro- centige Essigsäure und nach dem Erkalten 1 Liter Wasser zugegossen. Man schüttelt, hebt die obere Schicht ab, wäscht sie mit wenig Wasser und destillirt zunächst aus dem Wasserbade über freiem Feuer. Man fängt von 100—130°, 130—165°, 165—175°, 175—185°, 185—200° auf und fraktionirt dreimal. Ausbeute: höchstens 175 g von 175—185° siedendes. Das unter 100° Siedende, durch Kochsalzlösung vom Alkohol befreit und über $CaCl_2$ getrocknet, liefert 350—400 g reinen Essigäther zurück (CONRAD, A. 186, 214). — Siedep.: 180,6—181,2° bei 754 mm; spec. Gew. = 1,03 bei 5° (GEUTHER). Siedep.: 180,6—181,2° bei 754 mm; spec. Gew. = 1,0256 bei 20° (gegen Wasser von 4°) (BRÜHL, A. 203, 27). Färbt sich mit Eisenchlorid violett. Zerfällt beim Kochen mit Alkalien in CO_2 , Aceton, Weingeist und Essigsäure. Natriumamalgam reducirt zu β -Oxybuttersäure. — Mit PCl_5 er- zeugt die Chloride zweier Chlorcrotonsäuren: $CH_3.CCl.CH_2.COCl$ und $CH_3.CCl:CH$. — Verdünnte Kaliumpermanganatlösung oxydirt zu Essigsäure und Oxalsäure (MULLING, OPPENHEIM, B. 9, 1098). — Beim Erhitzen mit Anilin werden Aceton, Anilin und Diphenylharnstoff $CO.(N.C_6H_5)_2$ gebildet (OPPENHEIM, PRECHT, B. 9, 1098). — Beim Behandeln mit Jodallyl und Zink entstehen Allyl- und Diallylacetessig- ester (D. HOFMANN, A. 201, 85). — Acetessigester verhält sich gegen Basen wie eine schwache Säure.

$C_4H_7O_2$. *Bildung*: Aus Essigäther und Natrium; entsteht auch aus Essigäther und Natriumalkoholat bei 130° (GEUTHER, Z. 1868, 652); oder aus Acetylessigester und Natriumtriamalkoholat. $CH_3.CO.CH_2.CO_2.C_2H_5 + Na.C_3H_7O = CH_3.CO.CHNa.CO_2.C_2H_5 + C_2H_5O$. Acetessigester nimmt nur ein Atom Natrium auf (WISLIZENUS). — *Darstellung*: Man löst 10 g Natrium in 100 Thln. absolutem Alkohol, gießt das gleiche Volumen wasserfreien Essigäthers hinzu und hierauf allmählich ein Gemisch von 56,5 Thln. Acetessigester und 56,5 Thln. Aethers. Man schüttelt nun heftig mit 2 Thln. Wasser und saugt die gefällte Natriumverbindung ab. Dieselbe wird im Vacuum getrocknet. Das Filtrat versetzt man mit verdünnter Essigsäure und gewinnt daraus durch Destillation wieder Acetessigester (HARROW, A. 201, 143). — Acetessigester ist ein Nadeln, wenig löslich in Aether. Zersetzt sich an feuchter Luft; zerfällt beim Erhitzen oder mit Natriumalkoholat in Aceton, Soda, Acetessigester, Natriumacetat und Natrium. Beim Erhitzen im Kohlensäurestrom auf 100—200° werden Aceton und Essigester gebildet. Mit CH_3J , C_2H_5J u. s. w. entstehen Methylacetessigester, Ethylacetessigester. Mit Chloressigester erhält man Acetylbernsteinsäureester $CH_3.CO.CH(CO_2.C_2H_5)_2$.

Jod erzeugt Diacetylbernsteinsäureester $\text{CH}_3\text{CO.CH.CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$. Chloroform liefert uvitinsäureester $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_5(\text{C}_2\text{H}_5)_2$. — $\text{Mg}(\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_3)_2$. Entsteht beim Fällen von Acet mit Magnesiumsulfat, Salmiak und Ammoniak. — Krystallisirt aus einem Gemisch von Aether und Benzol in Blättchen. Schmilzt unter Zersetzung bei 240° (CONRAD, A. 188, 29). Das Baryumsalz ist amorph, in Wasser löslich. — $\text{Hg}(\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_3)_2$ wird aus dem Natrium und Sublimat gewonnen. Amorph, unlöslich (LIPPMANN, Z. 1869, 29; vgl. HELLOXHEIM, B. 10, 701). — $\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_3)_3$. Krystallnadeln, unlöslich in Wasser, sehr leicht in Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff. Schmilzt bei 76° und sublimirt unzersetzt. — Cobalt-Rosenrother Niederschlag, löslich in heissem Benzol und Aether. — $\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_3)_2$. schwammiger Niederschlag. — $\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_3)_2$. Bildung: Aus Acetessigester und anorganischem Kupfervitriol. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in heissem Benzol, Aether, Alkohol und daraus in grünen Nadeln krystallisirend. Schmilzt bei 182° und sublimirt bei 178° .

Chloracetessigester $\text{C}_2\text{H}_3\text{O.CHCl.CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$. Bildung. Aus Acetessigester 1 Mol. SO_2Cl_2 (ALLIHN, B. 11, 568) $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_3\text{C}_2\text{H}_5 + \text{SO}_2\text{Cl}_2 = \text{C}_4\text{H}_4\text{ClO}_3\text{C}_2\text{H}_5 + \text{SO}_2$. — Siedep.: $193\text{--}195^\circ$; spec. Gew. = 1,19 bei 14° (gegen Wasser von $17,5^\circ$). Geht durch mehr SO_2Cl_2 in Dichloracetessigester über. Alkoholisches Kaliumchloroessigsäure ab.

Metallsalze. Man stellt sie dar durch Schütteln von Acetmonochloroessigester mit metallkalischen Metallsalzlösungen. Das Kupfersalz ist am beständigsten. Das Metall in diesen Salzen das neben dem Chlor noch vorhandene Wasserstoffatom: Acetdichloroessigester liefert keine Metallsalze (ALLIHN, B. 12, 1298). — $\text{Mg}(\text{C}_6\text{H}_8\text{ClO}_3)_2$. Weisses Pulver, löslich in heissem Alkohol und daraus in Nadeln krystallisirend. — $\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_8\text{ClO}_3)_2$. rosenrothes Pulver. — $\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_8\text{ClO}_3)_2$. Hellgrünes Pulver. — $\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_8\text{ClO}_3)_2$. Grünlich, krystallisirt aus CS_2 in grünen, vierseitigen Blättchen. Unlöslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Benzol, CS_2 , CHCl_3 und Aceton.

Dichloracetessigester $\text{CH}_3\text{CO.CCl}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$. Bildung. Beim Einleiten von Chlor in Acetessigsäureester (CONRAD, A. 186, 232). — Siedep.: $205\text{--}207^\circ$; spec. Gew. = 1,293 bei 16° (gegen Wasser von $17,5^\circ$). Zerfällt beim Erhitzen mit verdünnter Essigsäure auf $170\text{--}180^\circ$ in CO_2 , Alkohol und Dichloraceton $\text{CH}_3\text{CO.CHCl}_2$. spaltet in Essigsäure und Dichloroessigester.

Dichloracetessigsäures Isoamyl siehe S. 447.

Dibromacetessigesterbromid $\text{CH}_3\text{CO.CBr}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}_2$. Bildung. Aus Acetessigester und Brom (CONRAD). — Nicht flüchtige Flüssigkeit; spec. Gew. = 2,10 bei 16° (gegen Wasser von $17,5^\circ$). — Beim Bromiren von Acetessigester in ätherischer Lösung entsteht zunächst öliges, nicht flüchtiges Bromid $(\text{CH}_3\text{CO.CHBr.CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Br}_2$ (L. Z. 1869, 29).

Nitrosoacetessigester $\text{C}_6\text{H}_9\text{NO}_4$. Bildung. Eine Lösung von Acetessigester in sehr verdünnter Kalilauge wird mit Kaliumnitrit vermischt und unter Abkühlung mit verd. H_2SO_4 hinzugefügt. Man übersättigt mit Kali, säuert mit H_2SO_4 an und schüttelt mit Aether aus (V. MEYER, B. 10, 2076). $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_3 + \text{NHO}_2 = \text{C}_6\text{H}_9\text{NO}_4 + \text{H}_2\text{O}$. Säulen (aus Chloroform). Schmelzp.: $52\text{--}54^\circ$. Aeusserst leicht löslich in Alkohol, CHCl_3 ; schwieriger in Wasser; löslich in Alkalien mit gelber Farbe. Reagirt nicht mit Chloracetyl nicht angegriffen. Mit Phenol und conc. H_2SO_4 entsteht eine rothe Lösung (MEYER, ZÜBLIN, B. 11, 320).

Amidoacetessigester $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}_2 = \text{C}_2\text{H}_3\text{O.CH}(\text{NH}_2)\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$. Bildung. Einleiten von trockenem Ammoniak in Acetessigester (PRECHT, B. 11, 1194). — Dicke, monokline Prismen. Schmelzp.: $25\text{--}37^\circ$. Nicht flüchtig; unlöslich in Wasser, in jedem Verhältnisse löslich in Alkohol oder Aether. Sehr zerfließlich.

Thiocarbacetessigester $\text{C}_7\text{H}_8\text{SO}_3 = \text{C}_2\text{H}_3\text{O.C}(\text{CS})\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$. Bildung. Erhitzen von Acetessigester mit CS_2 und Bleioxyd (oder Zinkoxyd) auf 100° und kochen des Produktes mit Alkohol. $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_3 + \text{CS}_2 + \text{PbO} = \text{C}_7\text{H}_8\text{SO}_3 + \text{PbO}$ (NORTON, OPPENHEIM, B. 10, 703). — Kleine, strohgelbe Nadeln. Wird bei 156° und schmilzt bei $156\text{--}162^\circ$.

Thiorufinsäure $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{S}_3\text{O}_4 = \text{C}_2\text{H}_3\text{O.C} \begin{matrix} \text{CS}_2\text{H} \\ \text{CSO.C}_2\text{H}_5 \\ \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix}$. Bildung. Man

Natriumsalz $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{NaS}_3\text{O}_4$ beim Uebergiessen von rohem (natriumalkoholathaltigem) Acetessigester mit Schwefelkohlenstoff und Waschen des Niederschlages mit Wasser (NORTON, OPPENHEIM, B. 10, 701). $\text{C}_2\text{H}_3\text{O.CHNa.CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 + \text{CS}_2 =$

a). $CO_2.C_2H_5$ und dieses verbindet sich mit xanthogensaurem Natrium zu $C_{10}H_{11}NaS_2O_4$.
 $H(CS_2Na).CO_2.C_2H_5 + C_2H_5O.CS_2Na = C_{10}H_{11}S_2O_4Na + NaHS$.

freie Säure (aus dem Natriumsalz mit HCl gefällt) bildet dunkelorange-rothe. In Wasser kaum löslich, sehr leicht in Alkohol oder Essigsäure. Letztere zersetzen sich beim Kochen.

$H_{11}S_2O_4$. Ziegelfarbene Nadeln; beim Kochen mit Natron entweicht Alkohol, und das Natriumsalz einer orangeröthen, in Wasser sehr leicht löslichen, Säure.

essigsäureisobutylester $C_4H_9.C_4H_8O_2$. *Bildung.* Aus essigsaurem Isobutylum (EMMERLING, OPPENHEIM, B. 9, 1097). — Siedep.: $202-206^\circ$; spec. Gew. bei 0° ; = 0,932 bei 23° .

essigsäureisoamylester $C_5H_{11}.C_4H_8O_2$. *Bildung.* Aus essigsaurem Isoamylum (CONRAD, A. 186, 228). — Siedep.: 223° ; spec. Gew. = 0,954 bei 10° Wasser von $17,5^\circ$. — Geht beim Behandeln mit Chlor in

loracetessigsäures Isoamyl $C_5H_9O.CCl_2.CO_2.C_5H_{11}$ über (CONRAD, A. 186, 228).

$C_4H_8O_2$.

ylacetessigsäure (α -Acetylpropionsäure) $CH_3.CO.CH(CH_3).CO_2H$. *Bildung.* Die Ester entstehen aus Natriumacetessigester und Jodmethyl.

ylester $CH_3.C_4H_7O_2$ (BRANDES, Z. 1866, 458). *Darstellung.* Die substituirten Ester werden am zweckmäßigsten so dargestellt, dass man die theoretische Menge Natriumacetessigester (10—12fachen Menge (käuflichen) absoluten Alkohols löst, nach eingetretener Abnahme Acetessigester und unmittelbar darauf die organische Halogenverbindung (CH_3J) fügt. Man giebt von Letzterer bis zu neutraler Reaction hinzu, destillirt den meisten Wasserbade ab und fügt zum Rückstande Wasser, bis alles Natriumhaloid gelöst ist (LIMPACH, A. 192, 153). — Siedep.: $177,4^\circ$ (cor.); spec. Gew. = 1,020 bei 19° .

Eisenchlorid eine violettrothe Färbung.

ylester $C_5H_9.C_4H_7O_2$. Siedep.: $186,8^\circ$; spec. Gew. = 1,009 bei 6° . Färbt sich mit Eisenchlorid tief blau (GEUTHER, J. 1865, 303). — Wird von Natriumamalgam in β -Oxybuttersäure übergeführt (ROHRBECK, A. 188, 231). Zerfällt mit Kali in CO_2 und Methyläthylketon $CH_3.CO.CH_2.CH_3$ (FRANKLAND, DUPPA, A. 138, 139). — Ist in überschüssiger, verdünnter, wässriger Kalilauge gelöst mit Kaliumnitrit in β -Oxybuttersäure Nitrosomethyläthylketon (MEYER). $C_5H_9O.CH(CH_3)CO_2.C_4H_7 + C_4H_7O.C(NO)(CH_3).CO_2.C_4H_7 + H_2O = CO_2 + C_4H_7.OH + CH_3.CO.CH(NO)CH_2.C_4H_7$. — Reagirt mit an alkoholisches Kali (nur 1 Mol.) an, so wird α -Nitrosopropionsäureester

stylpropionsäure (Levulinsäure) $CH_3.CO.CH_2.CH_2.CO_2H$.

Bildung. Beim Kochen von Acetylbernsteinsäureester mit dem doppelten Volumen Salzsäure, neben wenig Bernsteinsäure (CONRAD, A. 188, 222). $C_5H_8O_2.CH_3.CO_2.C_4H_7 + 2H_2O = 2C_4H_7.OH + CO_2 + C_5H_8O_2.CH_2.CH_2.CO_2H$. — Beim Kochen von Levulose, Inulin, Rohrzucker (GROTE, TOLLENS, A. 175, 181), oder, geschliffenem Tannenholz, Carrageenmoos (BENTE, B. 8, 416), oder links- oder rechtsdrehendem arabischen Gummi (BENTE, B. 9, 1157) mit sehr verdünnter Schwefelsäure. Levulose) = $C_6H_{12}O_6 + CH_2O_2$ (Ameisensäure) + H_2O . Glukose giebt keine Levulose. — *Darstellung.* Ein Gemisch von 500 g Rohrzucker, 1 Liter Wasser und 10 g Salzsäure wird so lange auf dem Wasserbade erwärmt, als noch braune, flockige Rückstände bilden. Dann verdunstet man die filtrirte Flüssigkeit im Wasserbade und den Rückstand wiederholt mit Aether. Der Aether wird abgedunstet und der Rückstand (CONRAD, B. 11, 2178). — Blättchen; Schmelzp.: $32,5-33^\circ$. Siedep.: 239° ; spec. Gew. = 1,135 bei 15° (C.). Zerfließlich; wird von Brom in der Kälte nicht angegriffen, leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. — Bei der Oxydation mit Chromsäure entstehen hauptsächlich nur CO_2 und Essigsäure. Beim Erhitzen mit verflüssigter Salpetersäure werden aber CO_2 , Essigsäure, Bernsteinsäure und Oxalsäure erhalten (TOLLENS, B. 12, 334).

ylester NÖLDECKE, A. 147, 228. — $K.C_5H_7O_2$ (über Schwefelsäure). Sehr zerfließliche Nadeln ($Ca.C_5H_7O_2$) + $2H_2O$. Nadeln, sehr löslich in Wasser (TOLLENS, GROTE; CONRAD). — $Ca.C_5H_7O_2$ (bei 97° getrocknet). Nadeln oder Blättchen, leicht löslich in Wasser und in $Cu(C_5H_7O_2)_2$. Krystallinisch. — $AgC_5H_7O_2$ (charakteristisch). Krystallinischer Niederschlag, krystallisirt aus Wasser in Blättchen; löslich in 150 Thln. Wasser bei 17° (T., Gr.). Spec. Gew. = 0,87 bei 20° , = 0,89 bei 22° CONRAD, B. 11, 2179.

ylester $C_5H_9.C_5H_8O_2$. Siedep.: $203-205^\circ$ (C., A. 188, 225).

3. **Säure aus Muconsäure (?)**. *Bildung*. Beim Kochen von Muconsäure C mit Baryt neben CO_2 , Essigsäure und Bernsteinsäure (LIMPRICHT, 165, 276). $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_3 = \text{C}_5\text{H}_8\text{O}_3 + \text{CO}_2$.

4. **Chlorangelaktinsäure** $\text{C}_6\text{H}_7\text{ClO}_3 = \text{CH}_3.\text{CCl}:\text{CH}.\text{CH}(\text{OH}).\text{CO}_2\text{H}$. *Bildung*. Trichlorvalerolaktinsäure $\text{C}_5\text{H}_7\text{Cl}_3\text{O}_3$ (S. 433) mit Zink und Salzsäure (PINNER, B. A. 179, 100). — Krystallinisch; Schmelzp.: $116-116,5^\circ$. Leicht löslich in Wasser, geist und Aether, schwer in C_6H_6 , CHCl_3 , CS_2 . Verbindet sich direkt mit (2 At.) (PINNER, KLEIN, B. 11, 1496).

$\text{Zn}\bar{\text{A}}_2$. In Wasser leicht löslich. — $\text{Cu}\bar{\text{A}}_2$. Hellblaues Pulver, in Wasser und fast unlöslich. — $\text{Ag}\bar{\text{A}}$. Nadeln, ziemlich löslich in kaltem Wasser.

Aethylester $\text{C}_2\text{H}_5.\text{C}_6\text{H}_7\text{ClO}_3$. Oel, siedet unter theilweiser Zersetzung bei 225° .

Isobutylester $\text{C}_4\text{H}_9.\text{C}_6\text{H}_7\text{ClO}_3$. Oel; Siedep.: $235-240^\circ$.

Chlorid. Beim Behandeln von Chlorangelaktinsäure mit 2 Mol. PCl_5 entsteht Chlorid der Dichlorangelikasäure $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}_2\text{O}.\text{Cl}$.

5. **Säuren** $\text{C}_5\text{H}_4\text{Cl}_4\text{O}_3$ und $\text{C}_5\text{H}_4\text{Br}_4\text{O}_3$, Additionsprodukte von Chlor oder Brom mit Brenzschleimsäure $\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_3$.

5. Säuren $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_3$.

1. **Dimethylacetessigsäureester** $\text{CH}_3.\text{CO}.\text{C}(\text{CH}_3)_2.\text{CO}_2.\text{C}_2\text{H}_5$. *Bildung*. Aus Natriumverbindung des Methylacetessigesters und Jodmethyl (FRANKLAND, DUPPA, 328). — Siedep.: 184° ; spec. Gew. = 0,9913 bei 16° . Wird von Kalilauge leicht von Barytwasser leicht zersetzt in Alkohol, CO_2 und Methylisopropylketon.

2. **Aethylacetessigsäure** $\text{CH}_3.\text{CO}.\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5).\text{CO}_2.\text{H}$.

Methylester $\text{CH}_3.\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_3$. *Bildung*. Aus Natriumacetessigsäuremethylester und Jodäthyl (BRANDES, Z. 1866, 457). — Siedep.: $189,7^\circ$ (cor.); spec. Gew. = 0,995. Lässt man den Ester mit 4 Vol. concentrirtem Ammoniak 14 Tage lang stehen, scheidet sich ein Oel $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{NO}_2$ ab. Die davon abgegossene Flüssigkeit giebt beim Stehen über Schwefelsäure Krystalle von $\text{C}_5\text{H}_9\text{NO}_2$.

Das Oel $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{NO}_2 = \text{CH}_3.\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_3 + \text{NH}_3 - \text{H}_2\text{O}$ ist vielleicht Aethyläthylidenessigester $\text{CH}_3.\text{C}(\text{NH}).\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5).\text{CO}_2.\text{C}_2\text{H}_5$. Es löst sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol und Aether und verdickt sich an der Luft.

Die Krystalle $\text{C}_5\text{H}_9\text{NO}_2 = \text{CH}_3.\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_3 + \text{NH}_3 - \text{C}_2\text{H}_5.\text{OH}$ bestehen aus glänzenden Nadeln, die nach Acetamid riechen und bei $82-83^\circ$ schmelzen. — Die geführte Formel ist sehr unwahrscheinlich. Vermuthlich wirkt das Ammoniak nach der Gleichung: $\text{CH}_3.\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_3 + \text{NH}_3 = \text{CH}_3.\text{OH} + \text{C}_6\text{H}_9\text{O}_2.\text{NH}_2$ und die Krystalle sind das Amid der Aethylacetessigsäure (siehe unten).

Aethylester $\text{C}_2\text{H}_5.\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_3$ (GEUTHER, J. 1863, 324; FRANKLAND, DUPPA, 215; WISLICENUS, A. 186, 187). — *Darstellung*: MILLER, A. 200, 281. — Siedep.: 196° (cor. 198°); spec. Gew. = 0,998 bei 12° (G.); = 0,9834 bei 16° (F., D.). In Wasser fast unlöslich. Färbt sich mit Eisenchlorid blau; zerfällt mit Baryt oder alkoholischem Kali leicht in Alkohol, CO_2 und Methylpropylketon $\text{CH}_3.\text{CO}.\text{CH}_2.\text{C}_2\text{H}_5$. — Natriumacetessigsäureester zerfällt unter Wasserstoffentwicklung und Bildung von $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}.\text{CO}.\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2.\text{Na}.\text{O}$. Dasselbe Natriumsalz entsteht aus Aethylacetessigester und Natriumalkoholat, in der Kälte (W.). Erhitzt man aber Aethylacetessigester mit trockenem Natriumacetessigsäureester, so tritt Spaltung in Essigäther und Buttersäureester (Aethylessigsäureäthylester) ein. $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}.\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5).\text{CO}_2.\text{C}_2\text{H}_5 + \text{C}_2\text{H}_5.\text{OH} = \text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2.\text{C}_2\text{H}_5 + (\text{C}_2\text{H}_5)_2.\text{CH}_2.\text{CO}_2.\text{C}_2\text{H}_5$ neben werden kohlen-saures, essig-saures und buttersaures Natrium erhalten, abgesehen von dehydracetsaures Salz (W.). Durch Natriumamalgam geht Aethylacetessigester in α - β -Oxybuttersäure über. Giebt in Kali gelöst, mit Kaliumnitrit und Schwefelsäure, somethylpropylketon (V. MEYER).

Ammoniakderivate (GEUTHER). Aus Aethylacetessigester und conc. Ammoniak entstehen, in der Kälte, der in Wasser unlösliche Imidosäureäthylester $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{NO}_3$ ($= \text{C}_2\text{H}_5.\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_3 + \text{NH}_3 - \text{H}_2\text{O}$) und das in Wasser lösliche Amid $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{NO}_2$ ($= \text{C}_6\text{H}_9\text{O}_3 + \text{NH}_3 - \text{C}_2\text{H}_5.\text{OH}$).

Der Imidoäthylidenäthylessigester $\text{CH}_3.\text{C}(\text{NH}).\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5).\text{CO}_2.\text{C}_2\text{H}_5$ (?) krystallisiert in monoklinen Tafeln, die bei $59,5^\circ$ schmelzen. Leicht löslich in Alkohol und Aether, riecht pfeffermünzartig. Zerfällt mit Wasser, rascher mit verdünnter Salzsäure in der Kälte, in Ammoniak und Aethylacetessigester (GEUTHER, Z. 1871, 247).

Amid der Aethylacetessigsäure $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}.\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5).\text{CO}.\text{NH}_2$. Löslich in Wasser und Aether. Schmelzp.: 90° . Sublimirt bei 100° in langen Nadeln. Entsteht an

des Imidsäureesters mit Wasser auf $100-130^\circ$ (GEUTHER, Z. 1071, 247).
 $+ H_2O = NH_3 + C_7H_5.C_6H_5O_3 = C_7H_5OH + C_6H_5O_2.NH_2$. — Erhitzt man
 Essigester mit 4–5 Vol. conc. Ammoniak auf $100-120^\circ$, so erhält man CO_2 ,
 Äthylketon und Diäthylacetessigester $C_{10}H_{19}O_3$. Da dieselben Produkte beim
 vom (unlöslichen) Imidsäureester entstehen, so hat man wahrscheinlich C_7H_5 .
 $- NH_2 = C_7H_5.NO_2 + H_2O$; $C_7H_5.NO_2 + C_6H_5.C_6H_5O_3 = C_7H_5.C_6H_5(C_6H_5O_2)$
 CO_2 und $C_6H_5.NO_2 + H_2O = CO_2 + CH_3.CO.C_2H_5 + NH_3$.

mylester $C_6H_{11}.C_6H_5O_3$ (CONRAD, A. 186, 228). Siedep.: $233-236^\circ$; spec. Gew.
 bei 26° (gegen Wasser von $17,5^\circ$). Wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt.

ochloräthylacetessigsäure (CONRAD, A. 186, 241).

ylester $C_7H_5O.CCl(C_2H_5).CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Beim Einleiten von Chlor in
 Essigester. — Siedet unter Zersetzung bei $215-220^\circ$. Zerfällt beim Erhitzen
 in Salzsäure auf 180° in CO_2 , Alkohol und Methylchlorpropylketon
 $Cl.CO.C_2H_5$.

mylester $C_7H_5O.CCl(C_2H_5).CO_2.C_3H_{11}$. Flüssig.

pionylpropionsäure $CH_3.CH_2.CO.CH_2.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Der Äthyl-
 $H_5.C_6H_5O_3$ entsteht aus Propionsäureester und Natrium (OPPENHEIM, HELIX,
 9). — Siedep.: 199° ; spec. Gew. = 0,9948 bei 0° , = 0,9827 bei 15° . Verbindet
 mit Quecksilberoxyd. Wird von Eisenchlorid nicht gefärbt.

hydrosorbinsäure. *Bildung.* Bei längerem Kochen von Dibromcapronsäure
 aus Hydrosorbinsäure und Brom) mit Wasser (FITTIG, A. 200, 57). Das Reaktions-
 wird durch Destillation mit Wasser von Sorbinsäure befreit und dann der Rück-
 Äther ausgeschüttelt. — Flüssig.

H_2O_3 , + 1 $\frac{1}{2}$ H_2O . Blättchen.

a $C_7H_{17}O_3$.

äthyläthylacetessigsäureäthylester $CH_3.CO.C \begin{smallmatrix} CH_2 \\ CH_3 \end{smallmatrix} .CO_2.C_2H_5$ (SAUR, A. 188,

ldung. Aus Natriumäthylacetessigester und Jodmethyl. — Siedep.: 198° ; spec.
 0,947 bei 22° , gegen Wasser von $17,5^\circ$. Mischt sich nicht mit Wasser. Färbt
 Eisenchlorid violett. Natrium wirkt nicht ein. Beim Destilliren mit trockenem
 Natriumalkoholat (zu gleichen Molekülen) gehen Essigäther und Methyl-
 äthyläthylacetessigsäureäthylester $\begin{smallmatrix} CH_3 \\ CH_3 \end{smallmatrix} \backslash CH.CO_2.C_2H_5$ über.

propylacetessigsäureäthylester (α -Acetylisovaleriansäureester) C_7H_5O .
 $\begin{smallmatrix} CH_3 \\ CH_3 \end{smallmatrix} .CO_2.C_2H_5 = (CH_3)_2.CH.CH(C_2H_5O).CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Aus Natrium-
 ester und Isopropyljodid (FRANKLAND, DUPPA, A. 145, 78). — Siedep.: 201°
 mm; spec. Gew. = 0,98046 bei 0° . Färbt sich mit Eisenchlorid blau-rosaviolett
 AY, Bl. 27, 224).

allyl- β -Oxybuttersäure $CH_2.CH(OH).CH(C_2H_5).CO_2H$. *Bildung.* Aus Allyl-
 ester und Natriumamalgam (ZEIDLER, A. 187, 45). — Syrup, mit Wasser misch-
 Wasserdämpfen nur spurenweise flüchtig.

$H_{11}O_{\frac{1}{2}}$. Körner, leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $C_7H_{11}O_3.Zn(OH)_2$. Kleine
 mer, löslich in Wasser und noch leichter in Alkohol.

a $C_7H_{14}O_3$.

äthylacetessigester $CH_3.CO.C(C_2H_5)_2.CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Aus Natriumäthyl-
 ester und Jodäthyl (FRANKLAND, DUPPA, A. 138, 211). — Siedep.: 218° (WISLI-
 186, 191); spec. Gew. = 0,9738 bei 20° (F., D.). Zerfällt mit Baryt in CO_2 ,
 und das Keton $CH_3.CO.CH(C_2H_5)_2$. — Natrium ist ohne Wirkung. Beim Destil-
 trockenem Natriumäthylat (gleiche Moleküle) erhält man wesentlich Diäthyl-
 reester $C_6H_{11}O_2.C_2H_5$, daneben Essigäther, Natriumacetat und wenig kohlen-
 d diäthylacetessiges Natrium (W.).

ler Einwirkung von $\frac{1}{4}$ Thl. Natrium auf eine ätherische Lösung von 1 Thl.
 Kohlensäureäthylester und 2 Thle. Äthyljodid wird ebenfalls Diäthylacet-
 gebildet. Daneben entstehen Kohlensäureäthylester und zwei ölige Flüssig-
 $C_7H_{14}O_3$. — Siedep.: $182,5^\circ$ (cor.); spec. Gew. = 0,893 bei 12° , und 2. $C_{10}H_{20}O_3$,
 nicht unzersetzt bei 249° ; spec. Gew. = 0,934 bei 12° (MATTHEY, J. pr. [2])

2. **Isobutylacetessigester** $C_2H_3O.CH(CH_2CH_3).CO_2.C_2H_5$. *Bildung*

Natriumacetessigäther und Jodisobutyl (ROHN, A. 190, 306; vgl. MIXTER, B. 7, Siedep.: 217—218°; spec. Gew. = 0,951 bei 17,5° (R.). — Zerfällt mit Baryt Alkohol und Methylisoamylketon, Isobutylelessigsäure und Essigsäure.

Gebromter Isobutylacetessigester $C_{10}H_{17}BrO_3$. *Darstellung.* Man versetzt auf — 20° abgekühlten Isobutylacetessigester mit kleinen Mengen Brom (DEMARÇAY, B. 11, 1884, 100). — Uebergießt man das Rohprodukt mit sehr concentrirtem alkoholischem Kali und lirt mit Wasser, so verflüchtigt sich mit dem Alkohol Methylisoamylketon $CH_3.C(CH_3)_2.CO.C_2H_5$. Die alkalische Lösung, mit H_2SO_4 angesäuert (und mit Wasser destillirt), liefert im Destillat eine ölige Schicht, gebildet aus Isobutylelessigsäure $C_4H_8O_2$ und Methylisobutylglycerinsäure $C_8H_{16}O_4$, während in der wässrigen Schicht Essigsäure enthalten ist. (Man trennt die beiden Säuren $C_4H_8O_2$ und $C_8H_{16}O_4$ durch Behandeln mit Alkalien, H_2SO_4 und Fraktioniren der gebildeten Ester.) Im Destillationsrückstand bleibt eine kleine Menge der Methylisobutylglycerinsäure. Man schüttelt diesen Rückstand mit Aether, verdunstet den Aether und behandelt den Rückstand mit kochendem Wasser. Erkalten Auskrystallisirende bringt man auf die Filterpumpe, wobei die ölige Methylisobutylglycerinsäure durchs Filter geht. Zurück bleiben Heptin- und Oxyheptinsäuren, die man durch $CHCl_3$ trennt, in welchem nur die Heptinsäure löslich ist.

8. **Säure** $C_{10}H_{18}O_3$.

Isovalerylisovaleriansäureäthylester $(CH_3)_2.CH.CH_2.CO.CH(CH_2CH_3).$

Bildung. Aus Isovaleriansäureäthylester und Natrium, neben anderen Produkten Isovaleriansäures Aethyl, (GREINER, Z. 1866, 461). — *Darstellung.* Isovaleriansäureäthylester wird mit dem gleichen Volumen Aether vermischt und (16%) Natrium zugegeben. Man destillirt den Aether ab und versetzt den Rückstand mit Wasser. Hierin schiedet sich ein Oel ab, das aus den Condensationsprodukten des Isovaleraldehyds besteht. Die wässrige Flüssigkeit schüttelt man zunächst mit Aether aus und säuert dann mit Essigsäure an. Es erhebt sich eine neue Schicht, die man durch Ausschütteln mit Aether auszieht. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibt ein Gemenge von viel fester Divalerylendivaleriansäure $C_{20}H_{34}O_6$ und wenig flüssigem Isovalerylisovaleriansäureester. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol wird der Ester rein erhalten. — Firnissartige, in der Wärme dickkölige Flüssigkeit. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Treibt Kohlensäure aus dem Calciumsalz aus. — Die Salze sind harzig.

9. **Säuren** $C_{11}H_{20}O_3$.

1. **Heptylacetessigester** $C_{13}H_{24}O_3 = C_2H_3O.CH(C_7H_{15}).CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Kochen gleicher Moleküle Natriumalkoholat (in einer 8procentigen alkoholischen Lösung) mit Acetessigester und Normalheptyljodid (JOURDAN, A. 200, 105). — Flüssig. Siedep.: bis 273°; spec. Gew. = 0,9324 bei 17,7°. Erstarrt nicht im Kältegemisch. Zerfällt mit alkoholischem Kali in CO_2 und Methylsektylketon $CH_3.CO.C_8H_{17}$ und mit feinem Aether in Essigsäure und normale Nonylsäure $C_9H_{18}O_2$.

2. **Sekundärheptylacetessigester** $C_2H_5.C_{11}H_{19}O_3$. *Darstellung.* Aus Natriumacetessigester und Sekundärheptyljodid $C_7H_{15}.CH_2.CH_2.C_2H_5$ (VENABLE, B. 13, 1651). — Flüssig. Siedep.: 250—260°.

10. **Säuren** $C_{12}H_{22}O_3$.

1. **Oktylacetessigester** $C_{14}H_{26}O_3 = C_2H_3O.CH(C_8H_{17}).CO_2.C_2H_5$. *Darstellung.* Acetessigester, Natriumalkoholat und Normaloktyljodid (GUTHZEIT, A. 204, 2). — Nach dem Kochen das Reaktionsprodukt mit Wasser und destillirt das gefällte Oel zunächst unter vermindertem Druck. — Flüssig. Siedep.: 280—282°; spec. Gew. = 0,9354 bei 18,5° (gegen 17,5°). Zerfällt beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge in CO_2 , Methylisobutylglycerinsäure $C_{11}H_{22}O_4$ und Caprinsäure $C_{10}H_{20}O_2$.

2. **Diisobutylacetessigester** $C_2H_3O.C(CH_2CH_3)_2.CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Natriumisobutylacetessigäther und Jodisobutyl (MIXTER, B. 7, 500). — Siedep.: 210°. spec. Gew. = 0,947 bei 10°.

11. **Säure** $C_{13}H_{24}O_3$.

Convolvulinolsäure. Siehe Convolvulin (Glukosid).

. Säuren $C_{16}H_{29}O_3$.

1. **Oxyhypogäsaure.** *Bildung.* Beim Behandeln von Dibrompalmitinsäure $C_{16}H_{31}Br_2O_2$ (279) mit Silberoxyd (SCHRÖDER, J. 143, 36). — Weiße Masse. Schmelzp.: 34°. Geht im anhaltenden Kochen mit Alkalien in Dioxypalmitinsäure $C_{16}H_{31}O_4$ über.

2. **Jalapinolsäure.** Siehe Jalapin.

. Säuren $C_{18}H_{33}O_3$.

1. **Ricinolsäure.** *Vorkommen.* An Glycerin gebunden im Ricinusöl. *Darstellung.* m verseift Ricinusöl mit Natronlauge und fällt die rohe Seife fraktioniert mit $CaCl_2$. Die erstenaktionen (1/3 der ganzen Fällung entsprechend) werden beseitigt und die späteren zweimal aus Alkohol umkrystallisiert (CLAUS, B. 9, 1916). — Oder: Man zerlegt die Seife mit Salzsäure, löst die Säuren in 1/2 Vol. Weingeist und scheidet durch Abkühlen auf -10 bis -12° Stearin- und Palmitinsäure ab. Der Weingeist wird verjagt, der Rückstand an Bleioxyd gebunden und ricinolsäures Blei durch Aether ausgezogen. Die ätherische Lösung fällt man mit schwacher Salzsäure, fällt die Ricinolsäure in Ammoniak, fällt mit Chlorbaryum und krystallisiert das Baryumsalz aus wenigst um (SAALMÜLLER, J. 64, 108). — Dickeres Öl, erstarrt bei -6 bis -10° vollständig. Spec. Gew. = 0,9400 bei 15°. In jedem Verhältniss in Alkohol und Aether löslich. Die Lösung reagiert sauer und zersetzt Carbonate. Ricinolsäure ist nicht flüchtig, absorbiert an der Luft keinen Sauerstoff. Bei der Destillation von neutralem ricinolsäurem Natrium wird nur Oenanthol gebildet (STÄDELER, J. 1857, 359). Bei der Destillation mit überschüssigem Aetznatron erhält man im Destillat secundären Oktylalkohol und Methylhexylketon; im Rückstande bleibt sebacinsäures Natrium $C_{10}H_{19}Na_2O_4$. $C_{18}H_{33}O_2 + 2NaOH = C_{10}H_{19}Na_2O_4 + C_8H_{17}O + H_2$. Ricinolsäure geht durch salpetrige Säure in die isomere, feste Ricinelaidsäure über. Sie verbindet sich direkt mit (2 At.) Brom, aber nicht mit Wasserstoff. Mit PCl_5 erhält man das Chlorid einer gechlorten Oelsäure $C_{18}H_{31}ClO_2Cl = C_{18}H_{31}O_2 + 2PCl_5 = 2HCl + 2POCl_3$. — Beim Behandeln mit Wasser, Phosphor und Jod entsteht Ricinostearidensäure $C_{18}H_{35}JO_4$.

Salze: SAALMÜLLER. $MgC_{18}H_{33}O_2$, $CaC_{18}H_{33}O_2$. Schuppen aus Weingeist. Schmelzp.: 80°. $Sr.A.$, $Ba.A.$. Blättchen aus Alkohol. $Zn.A.$, $Pb.A.$ Krystallförmig, löslich in Aether. Schmilzt bei 100°. — $Ag.A.$

Aethylester $C_2H_5C_{18}H_{33}O_2$. Nicht flüchtiges Öl (SAALMÜLLER).

Amid $C_{18}H_{33}O_2.NH_2$. *Bildung.* Aus Ricinusöl und alkoholischem Ammoniak (BRIE, J. ch. [3] 44, 96). Krystallisiert aus Alkohol in Warzen. Schmelzp.: 66°.

Ricinelaidsäure. *Bildung.* Beim Behandeln von Ricinolsäure mit salpetriger Säure (PLAYFAIR, J. 60, 322). *Darstellung.* Man erhitzt reine Ricinolsäure mit gewöhnlicher Salpetersäure, bis rothe Dämpfe auftreten, und kühlt schnell ab. Die ausgeschiedene Säure wäscht man ab und krystallisiert sie aus Alkohol um (ULRICH, Z. 1867, 548). Nadeln. Schmelzp.: 70° (BORIS, J. ch. [3] 44, 77). Verbindet sich mit (2 At.) Brom. Verhält sich gegen Natron wie Ricinolsäure (KOCH, J. 119, 171).

$Ba.C_{18}H_{33}O_2$. Pulver. — $Ag.C_{18}H_{33}O_2$. Pulver.

Aethylester $C_2H_5C_{18}H_{33}O_2$. Schmelzp.: 16°.

Amid $C_{18}H_{33}O_2.NH_2$. *Bildung.* Aus Ricinelaidin und alkoholischem Ammoniak (DIXEY, J. 1855, 533). Schmelzp.: 91-93°.

Monobromricinolsäure $C_{18}H_{31}BrO_2$. *Bildung.* Aus dem Additionsprodukte von Brom an Ricinolsäure und alkoholischem Kali (ULRICH, Z. 1867, 546). Dickflüssiges Öl, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Verflüchtigt sich zum Teil unverändert. Zerfällt beim Kochen mit alkoholischem Kali bei 80° in HBr und Ricinostearolsäure $C_{18}H_{35}O_2$. Verbindet sich mit Brom zu $C_{18}H_{31}Br_2O_2$.

Monobromricinelaidsäure $C_{18}H_{31}BrO_2$. *Bildung.* Aus Ricinelaidsäurebromid $C_{18}H_{31}Br_2O_2$ und alkoholischem Kali in der Kälte (ULRICH). — Öl. Verbindet sich direkt mit (2 At.) Brom. Gibt mit alkoholischem Kali, bei 150°, HBr und eine in kurzen Nadeln krystallisierende, bei 71° schmelzende, Säure.

Dibromricinolsäure $C_{18}H_{31}Br_2O_2$. *Bildung.* Aus Ricinostearolsäure $C_{18}H_{35}O_2$ und Brom (ULRICH). — Dickflüssiges Öl. Zerfällt mit alkoholischem Kali bei 150° in HBr und Ricinostearolsäure und ein Öl.

2. **Oxyölsäure.** *Bildung.* Aus Oelsäurebromid (Dibromstearinsäure $C_{18}H_{33}Br_2O_2$) mit Silberoxyd, neben Dioxystearinsäure $C_{18}H_{33}O_4$ (BERG, OVERBECK, J. 140, 69). Man fällt die Säure an Baryt und zieht das oxyölsäure Baryum mit Aether aus. — Öl. Geht beim Kochen mit Kalilauge in Dioxystearinsäure über.

3. **Dinormalheptylacetessigsäure** $\text{CH}_3\text{CO.C}(\text{C}_7\text{H}_{15})_2\text{CO}_2\text{H}$. *Bildung.* Der ester $\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{O}_5\text{.C}_2\text{H}_5$ entsteht durch zweitägiges Kochen einer Lösung von Natrium in absolutem Alkohol mit Heptylacetessigester und Heptyljodid (JOURDAN, A.

Der Aethylester bleibt bei -18° flüssig. Siedep.: $331-333^\circ$; spec. Gew. bei $17,5^\circ$. Zerfällt beim Kochen mit 20procentiger Kalilauge in CO_2 , Alkohol und diheptylcarbinketon $\text{CH}_3\text{CO.CH}(\text{C}_7\text{H}_{15})_2$. Kalilauge von $80-83\%$ bewirkt Spaltung in Alkohol, Essigsäure und Diheptylessigsäure $\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_2$.

14. Säure $\text{C}_{30}\text{H}_{58}\text{O}_3$.

Dioktylacetessigester $\text{C}_{22}\text{H}_{42}\text{O}_3 = \text{CH}_3\text{CO.C}(\text{C}_8\text{H}_{17})_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$. Entsteht durch Umlagerung von Oktylacetessigester $\text{CH}_3\text{CO.CH}(\text{C}_8\text{H}_{17})\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ mit Natriumalkohol und Jodoktyl (GUTHZERT, A. 204, 9). — Flüssig. Siedep.: $340-342^\circ$, $263-265^\circ$ (b). Zerfällt durch alkoholisches Kali in Dioktylaceton $\text{C}_{19}\text{H}_{38}\text{O}$ und Isostearinsäure $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2$.

15. Säure $\text{C}_{22}\text{H}_{42}\text{O}_3$.

Oxyerucasäure. *Bildung.* Aus Dibrombehensäure $\text{C}_{22}\text{H}_{42}\text{Br}_2\text{O}_2$ und Silberoxyd, neben Dioxybehensäure $\text{C}_{22}\text{H}_{44}\text{O}_4$ (HAUSSKNECHT, A. 143, 51). Man fällt die Säure an Baryt und zieht oxyerucasäures Baryum durch Aether aus. — beim Kochen mit Kalilauge in Dioxybehensäure über. Die Salze sind amorph ziehende Massen.

Durch Behandeln von zweifach gebromtem, alkylierten Acetessigestern mit alkalischem Kali hat DEMARÇAY eine Reihe krystallisirter Säuren $3\text{C}_n\text{H}_{2n-4}\text{O}_3\text{.H}_2\text{O}$ dargestellt. Diese Säuren werden durch Behandeln mit Zink und verdünnter Schwefelsäure leicht in $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}\text{O}_3$ übergeführt (DEMARÇAY, A. ch. [5] 20, 482). Die Säuren $\text{C}_n\text{H}_{2n-4}\text{O}_3$ sind fest, krystallinisch, sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und in siedendem Wasser, sind nicht unzersetzt flüchtig, ätherificiren sich leicht und geben mit PCl_5 Chloroform von Wasser in HCl und die Säuren $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}\text{O}_3$ zersetzt werden. — Die Säuren entsprechen der Formel $\text{M}_2\text{C}_n\text{H}_{2n-4}\text{O}_3\text{.M}_2\text{C}_n\text{H}_{2n-2}\text{O}_3$. DEMARÇAY giebt den Struktur $\text{C}_n\text{H}_{2n-4}(\text{OH})_2\text{O}$, z. B. $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3 = \begin{matrix} \text{CH}(\text{OH}).\text{CO} \\ | \\ \text{CH}_2.\text{CH}(\text{OH}) \end{matrix}$.

1. Hydroxytetrinsäure $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$.

Bildung. Aus Oxytetrinsäure $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_3$ mit Zn und H_2SO_4 (DEMARÇAY, 20, 482). — Krystallinische Masse (aus Wasser). Schmelzp.: 110° . Außerst leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether.

$2\text{Ba.C}_4\text{H}_4\text{O}_3\text{.Ba}(\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3)_2$. Krystallinisch; ziemlich löslich in H_2O . — $2\text{Cu.C}_4\text{H}_4\text{O}_3\text{.C}_4\text{H}_6\text{O}_3$. Blauer, amorpher Niederschlag; unlöslich in H_2O . — $\text{Ag}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_3\text{.Ag.C}_4\text{H}_6\text{O}_3$. Unlöslicher Niederschlag.

2. Hydroxypentinsäure $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_3$.

Bildung. Durch Behandeln von Oxypentinsäure mit Zn und H_2SO_4 (DEMARÇAY, A. ch. [5] 20, 488). — Schmelzp.: $94-95^\circ$. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser und Aether.

$\text{Ag}_2\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_3\text{.Ag.C}_5\text{H}_8\text{O}_3$. Unlöslich in kochendem Wasser.

3. Hydroxyhexinsäure $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_3$.

Bildung. Aus Oxyhexinsäure $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_3$ mit Zn und H_2SO_4 (DEMARÇAY, 20, 491). — Kleine Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: $92-93^\circ$. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, viel weniger in Wasser.

Isohydroxyhexinsäure $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_3$. *Bildung.* Aus Isooxyhexinsäure mit Zn und H_2SO_4 (DEMARÇAY, A. ch. [5] 20, 492). — Kleine Prismen, wenig löslich in kaltem Wasser, Schmelzp.: $112,5-113^\circ$. Wenig löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether.

4. Hydroxyheptinsäure $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_3$.

Bildung. Aus Oxyheptinsäure $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_3$ mit Zn und H_2SO_4 (DEMARÇAY, 20, 493). — Kleine Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: $103-104^\circ$. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether.

XXIV. Säuren $C_nH_{2n-4}O_3$.Säure $C_4H_4O_3$.

Es sind nur Substitutionsprodukte dieser Säure bekannt (BEILSTEIN, SCHMELZ, *A. Spl.* 266).

Mucochlorsäure (Dichlormaleinsäure-Halbaldehyd) $C_4H_2Cl_2O_3 = COH.CCl_2.CO.H$. *Bildung.* Beim anhaltenden Behandeln einer wässrigen Lösung von Brenzschleimsäure mit Chlor. *Darstellung.* Man sättigt eine wässrige Brenzschleimsäurelösung bei 0° mit Chlor, erhitzt zum Sieden, kühlt wieder ab, leitet Chlor ein u. s. w. (BENNETT, HILL, *B.* 12, 15). — Rhombische Blättchen. Schmelzp.: 125°. Schwer löslich in kaltem, leicht in warmem Wasser, in Alkohol, Aether, in heißem Benzol; fast unlöslich in CS_2 und Ligroin. Wird von wässrigen Alkalien, in der Kälte, glatt in Ameisensäure und α -Dichlorakrylsäure zerlegt.

Mucobromsäure (Dibrommaleinsäure-Halbaldehyd) $C_4H_2Br_2O_3 = COH.CBr_2.CO.H$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von (8 At.) Brom auf wässrige Brenzschleimsäure, in der Wärme. *Darstellung.* Man lässt wenig mehr als die theoretische Menge Brom möglichst rasch, ohne abzukühlen, zu unter Wasser befindlicher Brenzschleimsäure fließen, erhält die Flüssigkeit $\frac{1}{4}$ Stunde lang im Sieden und verdampft über freiem Feuer (JACKSON, HILL, *B.* 11, 1671). — Glänzende Blättchen; Schmelzp.: 120°. Sublimiert unter theilweiser Zersetzung. Nicht löslich in Weingeist, Aether und heißem Wasser, viel weniger in kaltem Wasser. Fällt beim Kochen mit Baryt in CO_2 , gebromtes Acetylen, Malonsäure und Ameisensäure. $C_4H_2Br_2O_3 + 3H_2O = C_3H_4O_4 + CH_2O + 2HBr$ (JACKSON, HILL, *B.* 11, 289). Wird aber Mucobromsäure in mit Wasser angerührtes Barythydrat eingetragen, so scheidet sich β -dibromakrylsäures Baryum aus, während Brompropionsäure $C_3H_5BrO_2$ in Lösung bleibt (J., H., *B.* 11, 1673). Geht beim Behandeln mit Bromwasser, verdünnter Salpetersäure oder Ag_2O in Dibrommaleinsäure über (HILL, *B.* 13, 738). Beim Erhitzen der Mucobromsäure mit Wasser und 3 Mol. Brom auf 120–130° entstehen Dibrommaleinsäure $C_4H_2Br_2O_3$, Tetrabrombuttersäure $C_4H_2Br_4O_3$, Penta- und Perbromäthan (LIMPRICHT, *B.* 165, 263). — Beim Erhitzen von (2 Mol.) Mucobromsäure mit (1 Mol.) Brom auf 10–150° entstehen Dibrommaleinsäure, Mucobromsäurebromid und wenig Dibrombernsteinsäure (HILL, *B.* 13, 734).

Die Salze J., H., *B.* 11, 1672, sind sehr unbeständig. $BaC_4H_2Br_2O_3$. Rhombische Nadeln. $AgC_4H_2Br_2O_3$. Feine Nadeln. Leicht löslich in kaltem Wasser. Zersetzt sich beim Erhitzen mit Wasser.

Aethylester $C_4H_5C_4H_2Br_2O_3$. *Bildung.* Aus der Säure, Alkohol und HCl. Rhombische Säulen. Schmelzp.: 50–51°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$.

Acetylmucobromsäureanhydrid $C_4H_2Br_2O_4 = CHO.CBr_2.CO.O.C_2H_5O$. *Bildung.* Aus Mucobromsäure und $C_2H_5O.Cl$ bei 120° (JACKSON, HILL, *B.* 11, 1673). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 53–54°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$.

Dibrommaleinsäurealdehyd $C_4H_2Br_2O_3$. *Bildung.* Beim Uebergießen von Dibrombrenzschleimsäure $C_4H_2Br_2O_4$ mit Bromwasser (TÖNNIES, *B.* 12, 1203). — Nadeln in Aether. Schmelzp.: 88°. Leicht löslich in Wasser, Aether und Chloroform. Geht in Chromsäure oder durch Kochen mit Bromwasser in Mucobromsäure über.

Mucobromsäurebromid $C_4H_2Br_4O_3$. *Bildung.* Mucobromsäure wird mit überhitztem PBr_3 auf 110–115° erwärmt und das Produkt mit Wasser zersetzt (JACKSON, *B.* 11, 1672). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 55–56° (HILL, *B.* 13, 735). Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, CS_2 . Leicht löslich in kaltem Chloroform. Unterschied von Dibrombernsteinsäure. Beim Eintropfen einer alkoholischen Lösung der Säure in kühles Barytwasser entsteht eine indigoblaue Lösung, die rasch ins Grün und endlich in Rothgelb übergeht. Zugleich entsteht ein gelber Niederschlag. Geht beim Erhitzen mit Wasser langsam in Mucobromsäure über. Beim Erhitzen mit Alkohol entsteht ähnlich Mucobromsäureäthylester (HILL, *B.* 13, 739).

Hydropyromekonsäure $C_4H_4O_3$. Man kennt nur das Nitrosoderivat dieser Säure.

Nitrosohydropyromekonsäure $C_4H_4(NO)O_3$. *Bildung.* Beim Behandeln von Nitrosopyromekonsäure $C_4H_4(NO)O_2$ mit schwefliger Säure entsteht eine schon krystallisierende Verbindung von Nitrosohydropyromekonsäure mit Pyromekonsäure $C_4H_4(NO)O_2$, welcher durch Kochen mit $CHCl_3$ die Pyromekonsäure entzogen werden kann (J. pr. [2] 19, 35). — Sehr leicht oxydirbar. Bildet neutrale und saure Salze $C_4H_4NO_3.HCl$. Krystalle, durch Wasser sofort zersetzbar.

3. Oxysorbinsäure $C_6H_8O_3$.

Bildung. Beim Behandeln von Pikolinsäure mit Natriumamalgam (WEIDEL, 2001). $C_6H_7NO_2 + H_4 + H_2O = C_6H_8O_3 + NH_3$. — Aeufsert zerfließliche Schmelzp.: 85° . Aeufserst leicht löslich in Wasser, leicht in kochendem Aether, nicht in Alkohol. Reducirt FEHLING'sche Lösung. Die Salze sind amorph.

$Ca(C_6H_7O_3)_2$ (bei 110°). Amorphes Pulver. — $Ba\bar{A}_3$. — $Cd\bar{A}_3$.

4. Allylacetessigester $C_7H_9O_3 \cdot C_2H_5 = CH_3 \cdot CO \cdot CH(C_3H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$.

Bildung. Aus Natriumacetessigester (in Benzol gelöst) und Jodallyl (ZEID, 187, 33): Entsteht, neben Diallylacetessigester, beim Behandeln von Acetessigester Jodallyl und Zink (O. HOFMANN, A. 201, 77). — *Darstellung.* Man löst (1 Mol.) in absol. Alkohol, giebt (1 Mol.) Acetessigester hinzu und dann allmählich (1 Mol.) B (WOLFF, A. 201, 46). — Siedep.: 206° ; spec. Gew. = 0,982 bei 20° (gegen Wasser $17,5^\circ$). Wird durch Eisenchlorid carmoisinroth gefärbt. Zerfällt beim Kochen in alkoholischem Kali in CO_2 , Alkohol und Allylacetone $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2(C_3H_5)$. Beim Erhitzen trocknem Natriumäthylat auf $150-160^\circ$ erhält man Essigäther und Allylessigäthylester $C_5H_7O_2 \cdot C_2H_5$. Natriumamalgam bildet α -Allyl- β -Oxybuttersäure.

5. Diallyloxalsäure $C_8H_{12}O_3 = C(C_3H_5)_2 \cdot OH \cdot CO_2H$.

Bildung. Man erhält den Aethylester dieser Säure beim Behandeln von Aether mit Zink und Jodallyl (SAYTZEW, A. 185, 183); vgl. PATERNO, SPICA, B. — Die freie Diallyloxalsäure krystallisirt in Nadeln. Sie schmilzt bei $48,5^\circ$ nicht unzersetzt flüchtig. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwieriger in Aether. Verbindet sich direkt mit 4 Atomen Brom zu Tetrabromdipropylloxalsäure.

$Ba(C_8H_{11}O_3)_2$. Mikroskopische Nadeln, leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Zn(C_8H_{11}O_3)_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Mikroskopische Nadeln. — $Pb(C_8H_{11}O_3)_2 + 2H_2O$. Monokline Tafeln. unter 100° .

Aethylester $C_2H_5 \cdot C_8H_{11}O_3$. Siedep.: $213,6^\circ$ (cor.); spec. Gew. = 0,9873 bei 0° ; = bei 18° (gegen Wasser von 0°). Giebt mit PCl_5 keinen Ester der Reihe C_nH_{2n-4} .

6. Oxycamphinsäure $C_{10}H_{16}O_3$.

Bildung. Bei der Oxydation der Camphinsäure $C_{10}H_{16}O_2$ (MONTGOLFIER [5] 14, 74). — Flüssig. Löslich in Wasser. Die Metallsalze sind unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol. — Wird von $KMnO_4$ zu Camphersäure oxydirt.

7. Lichenstearinsäure $C_{14}H_{24}O_3$.

Vorkommen. Im isländischen Moose (Cetraria islandica), neben Cetrarinsäure (SCHNEIDERMAN, KNOP, A. 55, 150); im Fliegenschwamm (Agaricus muscarius (?) [1] A. 86, 50). — *Darstellung.* Man kocht isländisches Moos $\frac{1}{4}$ Stunde lang mit Wein, etwas Pottasche und fällt den Auszug mit Salzsäure und dem 4—5fachen Volumen Wasser. Den Niederschlag kocht man mit Petroleum oder mit Weingeist (spec. Gew. = 0,92 — 0,93), wodurch wesentlich Lichenstearinsäure in Lösung geht. — Kleine, vierseitige Tafeln. Schmelzp.: 120° . Nicht flüchtig. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. — $Ba(C_{14}H_{23}O_3)_2$. Grauweißer Niederschlag, ballt sich in siedendem Wasser zusammen. — $Pb(C_{14}H_{23}O_3)_2$. Flokiger Niederschlag, wird bei 100° halbflüssig. — $Ag \cdot C_{14}H_{23}O_3$. Grauweißer Niederschlag.

8. Ricinstearolsäure $C_{18}H_{32}O_3$.

Bildung. Beim Erhitzen von Ricinolsäurebromid $C_{18}H_{34}Br_2O_3$ oder Monobromid $C_{18}H_{32}BrO_3$ mit alkoholischem Kali (ULRICH, Z. 1867, 547). — Krystallisirt aus Alkohol in Nadeln oder Warzen. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Schmelzp.: 51° . Lässt sich fast unzersetzt verflüchtigen. Verbindet sich direkt mit 4 Atomen Brom. Verhält sich gegen conc. Salpetersäure wie Ricinolsäure (Azelaänsäure u. s. w.). Geht beim Erhitzen mit Silberoxyd auf 100° in Ricinstearinsäure $C_{18}H_{32}O_4$ über.

$Ba(C_{18}H_{31}O_3)_2$. Blättchen (aus Alkohol). Unlöslich in Aether. Schmilzt bei 135° . — $C_{18}H_{31}O_3$. Körniger Niederschlag. Unlöslich in Aether.

Durch Zersetzen von zweifach gebromten alkylierten Acetessigestern (z. B. $CO \cdot CBr(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$), resp. der beim Behandeln von alkylierten Acetessigestern mit Brom entstehenden, zweifach-gebromten Ketonen (z. B. $CH_3 \cdot Br \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH_3$) mit alkoholischem Kali erhielt DEMARÇAY (A. ch. [5] 20, 448) eine Reihe von krystallinen Säuren $C_nH_{2n-4}O_3$, welche alle Hydrate bilden von der Formel $3C_nH_{2n-4}O_3 + 2H_2O = C_4H_4O_3 + 2HBr + H_2$. Der gleichzeitig an Wasserstoff wird zur Rückwärtssubstitution von gebromtem Acetessigester ver-

verfährt bei der Darstellung dieser Säuren wie bei jener der Säuren $C_nH_{2n-4}O_3$ S. 1).

Die Säuren $3C_nH_{2n-4}O_3 \cdot H_2O$ lösen sich sehr leicht in Alkohol, Aether und in kochendem Wasser, fast gar nicht in $CHCl_3$. Sie sieden nicht unzersetzt. Mit Eisenchlorid geben keine Färbung. Sie nehmen direkt Brom auf und werden durch Reduktion leicht in $C_nH_{2n-4}O_2$ übergeführt. Mit PCl_5 erzeugen sie Chloride $C_nH_{2n-5}Cl_3O$ ($3C_nH_{2n-4}O + PCl_5 = 3C_nH_{2n-5}Cl_3O + POCl_3 + 5HCl$), welche mit Alkohol die Ester $C_nH_{2n-5}OOC_2H_5$ und mit NH_3 die Amide $C_nH_{2n-5}O_2(NH_2)_3$ ($3C_nH_{2n-5}Cl_3O + 5NH_3 + 2H_2O = C_nH_{2n-5}O_2(NH_2)_3 + 9HCl$) liefern. Dieselben Amide entstehen auch beim Erhitzen der Ester mit NH_3 . Durch aufeinander folgendes Behandeln der Chloride mit Alkohol und NH_3 erhält man die Aminsäureester $C_nH_{2n-5}O(NH_2)(OC_2H_5)_2$.

Die Säuren $3C_nH_{2n-4}O_3 \cdot H_2O$ reagieren stark sauer. Ihre Salze entsprechen der Formel $Me_3O \cdot 3MeC_nH_{2n-5}O_3$. DEMARÇAY ertheilt den Säuren die Struktur $C_nH_{2n-4}(OH)(CO)_2$:

$$C_nH_{2n-4}(OH)(CO)_2 = \begin{array}{c} \text{CH}(OH).CO \\ | \\ C_nH_{2n-4} \end{array} \cdot CO$$

Krytetetrinsäure $3C_4H_4O_3 \cdot H_2O$.

Bildung. Durch aufeinander folgendes Behandeln von Methylacetessigester mit (2 Mol.) Brom und alkoholischem Kali (DEMARÇAY, *A. ch.* [5] 20, 473). — Mikroskopische Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: $203 - 204^\circ$. Siedet unter theilweiser Zersetzung bei 250° . Aeusserst löslich in kochendem Wasser, Alkohol, Aether; unlöslich in $CHCl_3$. Wird von $KMnO_4$ zu CO_2 und Essigsäure oxydirt; von HNO_3 zu Oxalsäure. Liefert beim Erhitzen mit Kali Ameisensäure, Essigsäure, Oxalsäure und Wasserstoff.

$(NH_4)_2O \cdot 0.3NH_4C_4H_3O_3$. Große Prismen. — $Na_2O \cdot 0.3NaC_4H_3O_3$. Lange Nadeln. — $K_2O \cdot 0.3K_2C_4H_3O_3$. Krystallinisch, zerfließlich. — $2CaO \cdot 0.3Ca(C_4H_3O_3)_2$. Ziemlich wenig löslich in Wasser. — $2BaO \cdot 0.3Ba(C_4H_3O_3)_2$. Krystallpulver, wenig löslich. — $2PbO \cdot 0.3Pb(C_4H_3O_3)_2$. Gelatinöser Niederschlag, der rasch krystallinisch wird. — $2CuO \cdot 0.3Cu(C_4H_3O_3)_2$. Blaugrüne, kleine Krystalle. — $2Ag_2O \cdot 0.3Ag_2C_4H_3O_3$. Weisses Krystallpulver, wenig löslich in kochendem Wasser.

Aethylester $(C_2H_5)_3C_4H_3O_4$. **Bildung.** Durch Behandeln des Chlorids mit Alkohol. — Flüssig. Siedet nicht unzersetzt bei 225° .

Chlorid $C_4H_3OCl_3$. **Bildung.** Flüssig. Wird von Wasser in HCl und Oxytettrinsäure zerlegt.

Amid $C_{11}H_5O_2(NH_2)_3$. **Bildung.** Beim Behandeln des Aethylesters oder des Chlorids mit wässrigem Ammoniak. $3C_4H_3O(OC_2H_5)_2 + 5NH_3 + 2H_2O = C_{11}H_5O_2(NH_2)_3 + 6H_2O$. — Blättchen. Schmelzp.: $177 - 177.5^\circ$. Sehr leicht löslich in siedendem Wasser, unlöslich in kaltem, unlöslich in Aether.

Aminsäureester $C_4H_5NO_3 = C_4H_3O(NH_2)(OC_2H_5)_2$. **Darstellung.** Man gießt das Chlorid $C_4H_3OCl_3$ in viel Alkohol, unter Abkühlen und fügt sofort wässriges Ammoniak hinzu. $C_4H_3OCl_3 + 2C_2H_5O + NH_3 = C_4H_3O(NH_2)(OC_2H_5)_2 + 3HCl$. — Glänzende Tafeln. Schmelzp.: $77 - 77.5^\circ$. Entwickelt, bei längerem Kochen mit Wasser, Ammoniak, vielleicht unter Bildung von $C_4H_3O(OC_2H_5)_2(OH)$.

Kypentinsäure $3C_5H_4O_3 \cdot H_2O$.

Bildung. Durch auf einander folgendes Behandeln von Aethylacetessigester mit (2 Mol.) Brom und alkoholischem Kali (DEMARÇAY, *A. ch.* [5] 20, 485). — Aehnelt der Tettrinsäure. Schmelzp.: 193° . Siedet nicht unzersetzt. Sehr leicht löslich in heissem Wasser, in Alkohol und Aether; unlöslich in $CHCl_3$.

$2BaO \cdot 0.3Ba(C_5H_3O_3)_2$. Amorph; wenig löslich in Wasser.

Aethylester $C_5H_5O(OC_2H_5)_2$.

Chlorid $C_5H_3OCl_3$. Flüssig. Wird von Wasser wenig angegriffen. Liefert mit Alkohol den Aethylester und mit NH_3 das Amid $C_{15}H_{15}O_2(NH_2)_3$. Blättchen. Schmelzp.: -24° .

Aminsäureester $C_5H_7NO_3 = C_5H_5O(NH_2)(OC_2H_5)_2$. **Darstellung.** Durch Behandeln des Chlorids mit Alkohol und NH_3 . — Lange, glänzende Nadeln (aus kochendem Wasser). Schmelzp.: $77 - 77.5^\circ$. Liefert bei längerem Kochen mit Wasser den Ester $C_5H_5O(OH)(OC_2H_5)_2$. Ziemlich löslich in kochendem Wasser, wenig in kaltem, sehr leicht löslich in Aether.

Kyhexinsäuren $3C_6H_4O_3 \cdot H_2O$.

Normale. **Bildung.** Durch Behandeln von Propylacetessigester mit (2 Mol.) Brom dann mit alkoholischem Kali (DEMARÇAY, *A. ch.* [5] 20, 489). — Sehr kleine Blätt-

chen. Sehr leicht löslich in kochendem Wasser, Alkohol und Aether, sehr wenig in kaltem Wasser, fast gar nicht in CHCl_3 . Schmelzp.: 173° .

Amid $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{O}_5(\text{NH}_2)_3$. Schmilzt unter Zersetzung bei $214\text{--}215^\circ$.

Aminsäureester $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{NO}_3 = \text{C}_6\text{H}_7\text{O}(\text{NH}_2)(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$. Lange Nadeln. Schmelzp.: $78\text{--}79^\circ$. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser.

2. **Isooxyhexinsäure** $3\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. *Bildung.* Aus Isopropylacetessigester, und alkoholischem Kali (DEMARÇAY, A. ch. [5] 20, 491). — Mikroskopische Nadeln (aus Wasser); monokline Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: $186\text{--}187^\circ$. Wenig löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether, unlöslich in CHCl_3 .

Amid $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{O}_5(\text{NH}_2)_3$. Blättchen. Schmilzt unter Zersetzung bei 240° .

Aminsäureester $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}(\text{NH}_2)(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$. Lange, glänzende Fäden. Schmelzp.: $78\text{--}79^\circ$. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser.

4. Oxyheptinsäure $3\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Bildung. Aus Isobutylacetessigester, Brom und alkoholischem Kali (DEMARÇAY, A. ch. [5] 20, 493). — Kleine Tafeln. Schmelzp.: 185° . Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, etwas löslich in CHCl_3 , sehr leicht in Alkohol, Aether und in kochendem Wasser.

Amid $\text{C}_{21}\text{H}_{27}\text{O}_5(\text{NH}_2)_3$. Glänzende Blättchen. Schmilzt unter Zersetzung bei 252° . Sehr wenig löslich in kaltem Wasser.

Aminsäureester $\text{C}_7\text{H}_9\text{O}(\text{NH}_2)(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$. Lange Nadeln. Schmelzp.: 87° ; unlöslich in kaltem Wasser.

XXV. Säuren $\text{C}_n\text{H}_{2n-6}\text{O}_3$.

1. Säuren $\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_3$.

1. **Brenzschleimsäure** (Pyroschleimsäure) $\begin{array}{c} \text{—O—} \\ \text{CH} \cdot \text{C} \cdot \text{CO}_2\text{H} \\ \text{CH} : \text{CH} \end{array}$. *Bildung.* Bei der trocknen Destillation der Schleimsäure (HOUTON); durch Behandeln von Furfurol mit Kaliumoxyd (SCHWANERT, A. 116, 257) oder mit alkoholischem Kali (ULRICH, J. 1860, 1861). *Darstellung.* Man übergießt je 25 g Furfurol mit dem gleichen Volumen alkoholischer Kalilösung. Ist die Kalilösung zu stark, so ist die Einwirkung eine zu heftige; schwache Kalilösung wirkt sehr langsam ein. Nach einigen Stunden schüttelt man das Produkt wiederholt mit Aether (um den Furfuralkohol zu entfernen) und zerlegt das ausgeschiedene brenzschleimsäurehaltige Kalium mit Salzsäure. Die meiste Brenzschleimsäure wird gefällt; den Rest gewinnt man durch Ausschütteln der Flüssigkeit mit Aether (LIMPRICHT, A. 165, 279). — Lange Nadeln. Schmelzp.: $132,6\text{--}134,3^\circ$ (cor.) (SCHWANERT, A. 116, 261). Sublimiert schon bei 100° . Leicht löslich in Alkohol und Aether. Löst sich in 28 Thln. Wasser (HOUTON), in 4 Thln. kochendem Wasser (TROMMSDORFF). Giebt mit Eisenchlorid einen rothgelben Niederschlag (LIMPRICHT). Zerfällt beim Erhitzen mit Natronkalk und Tetrol $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}$. Verbindet sich direkt mit 4 Atomen trocknen Broms. — Einwirkung von (4 Atomen) Brom auf eine wässrige Brenzschleimsäurelösung. Kälte, entsteht $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_3$ (Fumarsäurealdehyd?) $= \text{C}_5\text{H}_4\text{O}_3 + 4\text{Br} + 2\text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$. Dampft man aber die Lösung ein, so wird Fumarsäure $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$ gebildet (LIMPRICHT). Mit überschüssigem Brom erhält man Mucobromsäure $\text{C}_4\text{H}_2\text{Br}_2\text{O}_3 = \text{C}_5\text{H}_4\text{O}_3 + 8\text{Br} + 2\text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2 - 6\text{HBr}$. Ebenso wirkt Chlor (BEILSTEIN, SCHMELZ). — basisch-einatomige Säure.

Salze: BEILSTEIN, SCHMELZ, A. Spl. 3, 285. — $\text{Na} \cdot \text{C}_5\text{H}_3\text{O}_3$. Wird aus der alkoholischen Lösung durch Aether in Schuppen gefällt. — $\text{K} \cdot \text{C}_5\text{H}_3\text{O}_3$. Schuppen. — $\text{Ca}(\text{C}_5\text{H}_3\text{O}_3)_2$. Pulver, leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $\text{Ba}(\text{C}_5\text{H}_3\text{O}_3)_2$. Sehr kleine Krystalle in Wasser und Weingeist (SCHWANERT). — $\text{Pb}(\text{C}_5\text{H}_3\text{O}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$. Krystalle, ziemlich löslich in kaltem Wasser. — $\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_3\text{O}_3)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$. Kleine grüne Krystalle, in heißem Wasser löslicher als in kaltem. — $\text{Ag} \cdot \text{C}_5\text{H}_3\text{O}_3$. Blättchen.

Aethylester $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{C}_5\text{H}_3\text{O}_3$. *Bildung.* Aus Brenzschleimsäure, dem gleichviel absoluten Alkohols und HCl (MALAGUTI, A. 25, 276; vergl. SCHIFF, Tab. B. 11, 1840). — Blätter; Schmelzp.: 34° ; Siedep.: $208\text{--}210^\circ$ bei 756 mm. Unlöslich in Wasser. Wird von Chloracetyl nicht angegriffen.

Additionsprodukte der Schleimsäure. **Aethylester des Tetrachlors** $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{C}_5\text{H}_3\text{Cl}_4\text{O}_3$. Oel; Spec. Gew. = 1,496 bei $19,5^\circ$; nicht flüchtig (MALAGUTI, A. 32, 41).

abromid $C_6H_4O_3Br$. *Bildung.* Aus Brenzschleimsäure und trockenem Brom (B. 11, 1086). — Krystalle (aus Ligroin oder wasserfreiem Aether). Schmilzt 160° unter Zersetzung. Unlöslich in kaltem Wasser, wird von heißem heftig unter Entwicklung von CO_2 und HBr. Leicht löslich in Alkohol und Aether, Chloroform und Ligroin. Reduktionsmittel erzeugen Brenzschleimsäure. Verbromsäurelösung oxydirt zu Dibrombernsteinsäure, CO_2 und HBr. Alkoholisch getrocknet in Dibrombrenzschleimsäure und HBr.

ylester $C_7H_5(C_6H_4Br)O_2$. *Bildung.* Aus Brenzschleimsäureester und trockenem (TÖNNIES). — Krystalle; schmilzt bei 46—48° und zersetzt sich bei höherer Temperatur. Reduktionsmittel erzeugen Brenzschleimsäureester.

sschleimsäurechlorid $C_7H_5O_3Cl$. *Bildung.* Aus der Säure und PCl_5 (LIESS, A. 100, 327). Siedep.: 170°.

d $C_7H_5O_3NH_2$. *Bildung.* Aus dem Chlorid und NH_3 (LIESS); aus dem Ester (SCHWANERT, A. 116, 282). Entsteht nicht beim Erhitzen von brenzschleimammoniak. — Warzige Krystalle. Sublimirt in Nadeln, theilweise schon bei 100°. AGUTI (Compt. rend. [1846] 22, 856) beschreibt ein in 4-seitigen Säulen krystallisiertes Amid $C_7H_5NO_3$, das sich in Wasser, Weingeist und Aether löst und bei 130° schmilzt. Die Darstellung dieses Amids ist nicht angegeben. Vielleicht wurde durch Destillation von saurem schleimsauren Ammoniak erhalten.

furool (Aldehyd der Brenzschleimsäure) $C_7H_4O_3$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Zucker mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure (DÖBEREINER, A. 3, 105) oder des Zuckers für sich (VÖLCKEL, A. 85, 65). Bei der Destillation von Getreidegarmehl (STENHOUSE, A. 35, 301) oder Kleie (FOWNES, A. 54, 52) mit mäßig verdünnter Schwefelsäure. Bei der Destillation von Kleie mit Chlorzinklösung (BABO, A. 85, 105) oder der Destillation von Stärke, Cellulose oder arabischem Gummi mit verdünnter Schwefelsäure wird kein Furfurool erhalten (GUDKOW, Z. 1870, 362). Bei der trocknen Destillation des Holzes (VÖLCKEL), namentlich wenn dabei die Temperatur unter 200° gehalten wird (HILL, B. 10, 937) oder beim Erhitzen von Holz mit Wasser auf 198° (WOLZGEIST, Terpen, Cymol) (WILLIAMS, J. 1872, 769). Viel Furfurool wird bei der Destillation von Garancin (durch Kochen von Krapp mit Schwefelsäure) erhalten (STENHOUSE, A. 156, 197). — *Darstellung.* Man destillirt 100 Thle. Kleie mit 100 Thln. concentrirter Schwefelsäure und 300 Thln. Wasser, bis 300 Thle. übergegangen sind. Das Destillat wird mit Soda und destillirt nach dem Zusatz von Kochsalz die Hälfte ab. Das Destillat wird wieder rektificirt, wobei das Furfurool anfangs übergeht. Die vom Furfurool abgetrennte Flüssigkeit versetzt man mit NH_3 , um Furfurin zu fällen (SCHWANERT, A. 116, 258; STENHOUSE, A. 74, 280). Das rohe Furfurool digerirt man einige Stunden mit sehr verdünnter Schwefelsäure, indem man von Zeit zu Zeit kleine Mengen $K_2Cr_2O_7$ zusetzt. Dadurch wird beigewogenes Oel oxydirt. Das Furfurool wird über $CaCl_2$ entwässert und destillirt (STENHOUSE, A. 156, 198). Ausbeute: 3 Thle. — Nach Bittermandelöl und Zimmtöl. — *Flüssigkeit*; Siedep.: 161°; spec. Gew. = 1,1636 bei 13,5°. Löslich in 11 Thln. Wasser bei 13°. Reducirt Silberoxyd unter Bildung von Brenzschleimsäure. Zerfällt mit heftiger Wirkung von Kalium in Brenzschleimsäure und Furfuralkohol. Letzterer entsteht auch bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf Furfurool. Wandelt sich beim Erhitzen mit verdünnter Lösung in das polymere Furoin $C_{10}H_8O_4$ um; bei der Einwirkung von KCN in eine kleine Menge von Furfurool und Bittermandelöl entsteht Benzfuroin $C_{11}H_{10}O_3$.

id $C_7H_5O_3NaHSO_3$. Krystallblätter, leicht löslich in Wasser, schwer in Weingeist (SCHWANERT, A. 116, 282).

uramid $C_{12}H_{12}N_2O_5$ = $(C_7H_5O_3N)_2$. *Bildung.* Man lässt Furfurool mit 5 Vol. wässriger Ammoniak stehen. Bei Anwendung von wässriger Furfurolösung dauert die Bildung des Amids einige Tage (FOWNES, A. 54, 55). $3C_7H_5O_3 + 2NH_3 = C_{12}H_{12}N_2O_5 + 3H_2O$.

Man reinigt durch Krystallisiren aus Weingeist. — Dünne kurze Nadeln, unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Schmelzp.: 117° (R. 10, 1188).

Zerfällt mit Säuren sofort in NH_3 und Furfurool. Beim Kochen in kalter Kalilauge geht es in die isomere Base Furfurin über. Mit Schwefelsäure entsteht Thiofurfurool.

urin $C_{12}H_{12}N_2O_5$. *Bildung.* Beim Eintragen von Furfuramid in siedende Kalilauge (FOWNES) oder bei halbstündigem Erhitzen desselben auf 110 bis 120° (TAGNINI, A. 88, 128).

Leitet man trocknes Ammoniakgas in auf 110—120° erhitztes Furfurool, so wird direkt Furfurin gebildet. — Zur Reinigung löst man das Furfurin in überschüssiger, kochender Oxalsäure. Beim Erkalten krystallisirt saures oxal-furfurin, das man in siedender wässriger Lösung mit Thierkohle entfärbt und mit NH_3 zerlegt (FOWNES). — Krystallisirt aus Wasser in feinen Nadeln (kleine Prismen). Schmelzp.: 116° (R. SCHIFF, B. 10, 1188). Löst sich in 135 Thln. Wasser.

siedendem Wasser (FOWNES), in 4800 Thln. Wasser bei 8° (STENHOUSE, A. 74). Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Die Lösungen reagiren alkalisch.

Salze: SVANBERG, BERGSTRAND, J. 1855, 560. — $C_{15}H_{12}N_2O_3 \cdot HCl + H_2O$. Feine (FOWNES). — $(F \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$ ($F = C_{15}H_{12}N_2O_3$). Lange hellgelbe Nadeln (FOWNES, STENHOUSE). — $F \cdot HClO_4 + H_2O$. Lange rhombische Säulen, leicht löslich in Wasser und Alkohol. Schmp. 150—160° (BÖDEKER, A. 71, 63). — $F \cdot HBr$. Nadeln, löslich in 26 Thln. Wasser (DAVIDSON, J. 1855, 559). — $F \cdot HJ + H_2O$. Kleine schiefe vierseitige Prismen, löslich in 55 Thln. Wasser. — $F \cdot HNO_3$. Große rhombische Prismen (aus Alkohol) (STENHOUSE, A. 74, 75). — $F_2 \cdot H_2SO_4 + 3\frac{1}{2}H_2O$. Vierseitige kurze Prismen (S., B.), schmilzt bei 100° (D.). — 1 Silberglänzende Blättchen, schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol. — $F_2 \cdot H_3PO_4$. Vierseitige Prismen, leicht löslich in heissem Wasser und Alkohol. — $F_2 \cdot H_3PO_4$. Vierseitige Prismen, leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $F_4 \cdot H_4P_2O_7$. Krystallinische, glasige Kruste. — $F_2 \cdot H_2Cr_2O_7$. Orangegelbes Pulver, in Wasser wenig löslich. — Saures oxalsaures Salz $F \cdot H_2C_2O_4$. Dünne Tafeln, sehr schwer löslich in kaltem Wasser.

Aethylfurfurin $C_{15}H_{11}(C_2H_5)N_2O_3$. *Bildung*. Das HJ-Salz $C_{15}H_{11}(C_2H_5)N_2O_3 \cdot HJ$ erhält man aus Furfurin, Jodäthyl und Alkohol bei 100° (DAVIDSON). — Schiefe Nadeln, löslich in 36 Thln. Wasser, leichter in Alkohol und Aether. Durch Silberoxyd daraus die freie Base gewonnen, ein Syrup, der sich leicht in Alkohol, wenig in Wasser löst. — $(C_{15}H_{11}[C_2H_5]N_2O_3 \cdot HCl) \cdot PtCl_4$.

Isoamylfurfurin. $(C_{15}H_{11}[C_5H_{11}]N_2O_3 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$. Gelbes Pulver, in Wasser schwer löslich (DAVIDSON). — $C_{15}H_{11}(C_5H_{11})N_2O_3 \cdot HJ$. Gummiartig, in Wasser schwer löslich.

Acetylfurfurin $C_{15}H_{11}(C_2H_3O)N_2O_3$. *Bildung*. Beim Erwärmen von Furfurin mit Essigsäureanhydrid (R. SCHIFF, B. 10, 1188). — Flockige, klein-krystallinische Masse. Unlöslich in Wasser, mäßig löslich in Alkohol und Aether. Sehr beständig. Schmilzt bei 250° unter völliger Zersetzung. Wird von Jodäthyl, Natrium und salpetriger Säure nicht angegriffen. — Verbindet sich (in Eisessig gelöst) mit Brom zu $C_{15}H_{11}(C_2H_3O)N_2O_3 \cdot Br_2$ — gelblichweißes Pulver, löslich in Eisessig und daraus durch Wasser fällt es in Alkohol unter Zersetzung.

Furfurin und salpetrige Säure. Sehr verdünnte Lösungen von Furfurin mit Natriumnitrit geben Nitrososulfat $C_{15}H_{11}N_2(NO)O_3$; bei 112° schmelzen Krystalle (R. SCHIFF, B. 11, 1250). — Beim Versetzen einer concentrirten Lösung von Furfurinsulfat mit KNO_2 fällt nach einiger Zeit ein gelblicher, krystallinischer Körper $C_{30}H_{27}N_5O_{15}$ aus. Derselbe entsteht auch beim Einleiten von salpetriger Säure in eine alkoholische Lösung von Furfurinsulfat. Unlöslich in Wasser und Alkohol, leicht löslich in Alkohol. Schmelzp.: 94—95°. Verbindet sich mit HCl und $(C_{30}H_{27}N_5O_{15} \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$ — breite Nadeln, ziemlich leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether (R. SCHIFF, B. 10, 1189).

Furfurol und Chloralammoniak geben eine krystallisirte Verbindung (F. TASSINARI, B. 11, 1787).

Thiofurfurol C_5H_4OS . *Bildung*. Man leitet H_2S durch eine alkoholische Lösung von Furfuramid (CAHOURS, A. 69, 85). $C_{15}H_{12}N_2O_3 + 3H_2S = 3C_5H_4OS + 2NH_3$. Weisses Krystallmehl. Beim Erhitzen desselben für sich oder mit Kali destillirt Thiofurfurol (Polyfurfurol?) $(C_5H_4O)_x$, welche aus Alkohol in langen Nadeln krystallisirt. Schmelzp.: 98°. Löslich in 51 Thln. Weingeist bei 19°, unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in heissem. Wird von Salpetersäure zu Oxalsäure oxydirt. C_2H_5J und PCl_5 sind ohne Wirkung (SCHWANERT, A. 134, 61).

Condensationsprodukte des Furfurols: E. FISCHER, B. 13, 1334.

1. **Furoin** $C_{10}H_8O_4 = C_4H_3O \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot C_4H_3O$. *Darstellung*. Durch längeres Kochen von 40 Thln. Furfurol mit 30 Thln. Alkohol, 80 Thln. Wasser und KCN (von 95%). — Feine Prismen; Schmelzp.: 135°. Lässt sich bei Luftabschluss überdestilliren. Ziemlich löslich in heissem Wasser, leicht in heissem Toluol, schwerer in Alkohol und Aether. Löst sich in Vitriolöl mit intensiv blaugrüner Farbe. Concentrirte Salzsäure wirkt verharzend. Mit Zinkstaub und Salzsäure entsteht ein krystallines Reduktionsprodukt. Löst sich leicht in Natronlauge zu einer blaugrünen, fallenden Lichte tief dunkelrothen Flüssigkeit, die an der Luft farblos wird. Darstellung von Furoin.

Acetylfuroin $C_{12}H_{10}O_5 = C_{10}H_7(C_2H_3O)O_4$. *Darstellung*. Man kocht 1 Thl. Furfurol kurze Zeit mit 3 Thln. Essigsäureanhydrid. — Krystalle (aus heissem Wasser). Schmp. 75°. Entwickelt beim Erwärmen mit Vitriolöl Essigsäure.

2. **Furil** $C_{10}H_6O_4 = C_4H_3O \cdot CO \cdot CO \cdot C_4H_3O$. *Darstellung*. Man löst 1 Thl. Furfurol in 12 Thln. heissem Alkohol, setzt nach dem Erkalten die zur Lösung des Niederschlags

ne Menge Natronlauge hinzu, verdünnt mit dem gleichen Volumen Wasser, kühlt auf 0° und leitet Luft hindurch. Ist die Lösung schmutzigbrann geworden, so fällt man mit Alkohol und krystallisiert den Niederschlag aus Alkohol um. — Goldgelbe Nadeln; Schmelzp.: 183°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol und Aether, sehr leicht in Aether. Wird durch concentrirte Salzsäure leicht zersetzt. Natriumamalgam bewirkt die Bildung von Furoin. Beim Kochen mit concentrirter Kalilauge entsteht eine sehr unangenehme Säure ($C_{10}H_8O_5$?).

bromid $C_{10}H_8O_4Br_2$. *Darstellung.* Durch Eintragen von 1 Thl. Furil in 40 Thle. Brom. — Gelbe, körnige Krystalle. Schmilzt unter völliger Zersetzung bei 110° unter Bildung eines in Blättchen krystallisirenden, bei 110° schmelzenden Körpers von Dibromfuril. Außerst schwer löslich in Alkohol, etwas leichter in siedendem Alkohol.

amfuril $C_{10}H_8Br_2O_4$. *Bildung.* Durch Erhitzen von Furiloktobromid auf 183–184°. — Goldgelbe Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 183–184°. Sublimirt ungeschmolzen. Schwer löslich in Alkohol.

kleie *Substanz des Furfurols in der Kleie* (GUDKOW, Z. 1870, 360) ist in den Getreidekörnern enthalten, denen sie ihre Elasticität verleiht. Die Kleie enthält 20% davon. Sie ist unlöslich in Wasser, löslich in Kalilauge und stark verflüchtigt durch Schwefelsäure. Kocht man Kleie mit verdünnter Schwefelsäure, so wird ihr die kleie Substanz völlig entzogen. Dieselbe wandelt sich dabei in eine zuckerartige Substanz um, welche bei der Destillation mit Schwefelsäure Furfurol liefert. Beim Erhitzen eines Schweines mit Kleie wird die furfurolgebende Substanz in dem Koth con-

pyroschleimsäure $C_5H_3BrO_5$. α -Säure. *Bildung.* Pyroschleimsäureester enthält 2 Atome Brom auf. Behandelt man das Produkt mit alkoholischer Kalilauge, entsteht Brompyroschleimsäure neben einer isomeren Säure (R. SCHIFF, TASSINARI, B. 11, 842). — Nadeln; Schmelzp.: 155°. Leicht löslich in kaltem Wasser.

β -Säure. Entsteht, neben der α -Säure, beim Zerlegen von Brenzschleimsäureester mit concentrirtem alkoholischem Kali und bei anhaltendem Kochen der α -Säure in reichhaltigem Wasser (R. SCHIFF, TASSINARI, B. 11, 1840). — Schuppen; Schmelzp.: 180°. Kaum löslich in kaltem Wasser, wenig in heißem (Unterschied von α -Säure).

chrombrenzschleimsäure $C_5H_3BrO_5$. *Bildung.* Aus Brenzschleimsäuretetraäther mit alkoholischem Kali (TÖNNIES, B. 11, 1088). — Kleine Schuppen (aus Wasser): 184–186°. Sublimirbar. Sehr beständig: Chromsäurelösung ist ohne Wirkung. Salpetersäure wirkt langsam ein. — Mit Bromwasser entsteht Mucobromid $C_4H_3Br_2O_4$.

brenzschleimsäure $C_5H_3O_5 \cdot SO_3H$. *Bildung.* Bei längerem Erhitzen von Brenzschleimsäure mit SO_3 (SCHWANERT, A. 116, 268). H_2SO_4 . Undeutlich krystallinisch.

oxyd $C_4H_2O = \begin{matrix} CH \cdot CH \\ \diagup \quad \diagdown \\ \dot{C}H \cdot \dot{C}H \end{matrix} O$. *Bildung.* Bei der Destillation von brenzschleimsäurem Aether mit Natronkalk (LIMPRICHT, A. 165, 281). $C_4H_2O_4 = C_4H_2O + CO_2$. — Siedep.: 32°. Erstarrt bei raschem Verdunsten. Unlöslich in Wasser, leicht in Alkohol und von Aether. Wird von Natrium oder Alkalien nicht angegriffen. In der Destillation wird es sehr leicht in Pyrrolroth übergeführt.

brenzschleimsäure. *Bildung.* Entsteht, neben gewöhnlicher Brenzschleimsäure, beim Erhitzen von Schleimsäure (LIMPRICHT, A. 165, 256). — *Darstellung.* Man schüttelt Brenzschleimsäure mit wenig Wasser, oder man digerirt sie mit $BaCO_3$ und schüttelt mit Aether, bis die Brenzschleimsäure aufnimmt, weil diese kohlensauen Salze nur langsam zersetzt. Die Säure wird durch Sublimation gereinigt. — Sublimirt in Blättchen. Schmelzp.: 82°. Verflüchtigt unter 100°. In Wasser, Alkohol und Aether äußerst leicht löslich. Giebt mit Chlorid eine tiefgrüne Färbung. Mit Brom entstehen Mucobromsäure und in wässriger Lösung krystallinische Krystallblättchen.

$I_2O_5 + H_2O$ (bei 100°). Schwer löslicher, krystallinischer Niederschlag.

silberoxyd *Bildung.* Aus Fucusol und Silberoxyd bei 100° (STEN-STRÖM, 1871, 594). — Rhombische Tafeln; Schmelzp.: 130°. — H_2O . Lange, flache Nadeln, mäßig löslich in kochendem Wasser.

aldehyd (Aldehyd der β -Brenzschleimsäure) $C_4H_4O_2$. *Bildung.* Bei der Destillation von Fucusalgen (Fucus nodosus u. a.), Moos (Sphagnum), Flechten (Cetraria islandica,

Usnea u. a.) mit verdünnter Schwefelsäure (STENHOUSE, A. 74, 284). — Siedep.: bis 172°; spec. Gew. = 1,150 bei 13,5°. Löslich in 14 Thln. Wasser bei 13°. — sich mit Salzsäure grün.

Fucusamid $C_{15}H_{12}N_2O_3$. *Bildung.* Aus Fucusol und NH_3 . — Krystallisiert in heissem Alkohol, worin es sehr leicht löslich ist, in langen Nadeln. Weniger beständig als Furfuramid. Geht bei viertelstündigem Kochen mit schwacher Kalilauge über

Fucusin $C_{15}H_{12}N_2O_3$. Kleine, glatte Krystalle, löslich in 2400 Thln. Wasser. Die Salze sind isomorph mit denen des Furfurins.

$(C_{15}H_{12}N_2O_3 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$. Lange, dünne Nadeln (aus Weingeist). — $C_{15}H_{12}N_2O_3$. Rhombische Prismen. — Saures oxalsaures Salz $C_{15}H_{12}N_2O_3 \cdot C_2H_2O_4$. Kleine, schwer löslich in kaltem Wasser.

Thiofucusol C_6H_4OS . Bildung und Eigenschaften wie jene des Thiofurfurols. Bei der Destillation von Farnkraut (*Pteris aquilina*) mit verd. Schwefelsäure (STENHOUSE) ein von Furfurol und Fucusol verschiedenes Oel.

4. Pyromekonsäure. *Bildung.* Bei der Destillation von Mekonsäure $C_7H_4O_3 + C_6H_4O_3$. — Die überdestillirte Säure enthält etwas Komensäure $C_6H_4O_3$ (beigemengt, J. pr. [2] 19, 181) und wird deshalb durch Rektifikation gereinigt (IHLEE, A. 188, 31). — vierseitige Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 117° (OST); Siedep.: 227—228° (i. i.). In heissem Wasser und Alkohol sehr leicht löslich, ziemlich schwer in Aether, in $CHCl_3$. Verflüchtigt sich nur wenig mit Wasserdämpfen. Sublimirt bei 100°. Lakmus weinroth. Giebt mit Eisenchlorid eine kirschrothe Färbung. Salpetersäure zerlegt zu CO_2 und Oxalsäure. Beim Kochen mit Alkalien oder Erden entstehen Ameisensäure. — Die Salze sind sehr unbeständig, sie zersetzen sich beim Kochen in Wasser und bräunen sich im trocknen Zustande meist schon bei 100°. Die Säure giebt an Aether große Mengen freier Pyromekonsäure ab (OST).

Salze: BROWN, A. 84, 32; OST. — Das Ammoniaksalz verliert beim Stehen in der Luft das meiste Ammoniak (O.). — $Na \cdot C_6H_3O_3 \cdot C_5H_4O_3$ (O.). — $K \cdot C_6H_3O_3$ (über Schwefelsäure getrocknet). Wenig beständige Krystalle (IHLEE). — $Mg(C_6H_3O_3)_2$. Amorpher Niederschlag, unlöslich in Wasser und Alkohol. — $Ca(C_6H_3O_3)_2 + H_2O$. *Bildung:* Aus dem NH_4 -Calciumacetat. Kleine Nadeln, löslich in 315 Thln. Wasser bei 15,5°, etwas leichter in kochendem Alkohol. — $Ca(C_6H_3O_3)_2 \cdot 2C_5H_4O_3$. *Bildung:* Beim Neutralisiren einer wässrigen Lösung von Pyromekonsäure mit $CaCO_3$. Nadeln, in kaltem Wasser ziemlich löslich (IHLEE). — $Sr(C_6H_3O_3)_2 + H_2O$. 1 Thl. wasserhaltiges Salz löst sich in 73,7 Thln. bei 20°. — $Ba(C_6H_3O_3)_2 + H_2O$. 1 Thl. wasserhaltiges Salz löst sich in 39,4 Thln. bei 20°. — $Ba(C_6H_3O_3)_2 \cdot 2C_5H_4O_3$. *Darstellung* wie das analoge Ca-Salz. Löslich als dieses in Wasser. — $Pb(C_6H_3O_3)_2$. Krystallinisches Pulver, sehr schwer löslich in heissem Wasser. — $Fe(C_6H_3O_3)_3$. *Bildung:* Aus Pyromekonsäure und schwefelsaurem Eisenoxyd (oder Eisenchlorid, BROWN). Kleine, scharlachrothe Krystalle, sehr schwer löslich in Wasser (STENHOUSE, A. 49, 18). — $Cu(C_6H_3O_3)_2$. Grüne Nadeln, sehr schwer löslich in Wasser. Die wässrige Lösung zersetzt sich beim Abdampfen (STENHOUSE). — Es gelingt, einen Ester der Pyromekonsäure darzustellen (IHLEE). — Die Verbindungen der Pyromekonsäure mit Säuren zerfallen durch Wasser oder Alkohol sofort in ihre Bestandtheile (OST). — $C_5H_4O_3 \cdot HCl$. *Bildung:* Beim Einleiten von HCl in eine ätherische Lösung von Pyromekonsäure. — Kleine Nadeln, unlöslich in Aether. — $(C_5H_4O_3)_2 \cdot H_2SO_4$. Prismen. — H_2SO_4 . Nadeln.

Acetylpyromekonsäure $C_7H_6O_4 = C_5H_3(C_2H_3O)O_3$. *Bildung.* Beim Kochen von Pyromekonsäure mit Chloracetyl (OST). — Prismen (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 91°; leicht löslich in Wasser, Alkohol, Chloroform. Giebt mit Eisenchlorid keine Färbung.

Brompyromekonsäure $C_5H_3BrO_3$. *Bildung.* Beim Versetzen einer wässrigen Pyromekonsäurelösung mit 1 Mol. Brom (BROWN, A. 84, 41). — Kleine Prismen, löslich in kaltem Wasser, färbt sich mit Eisenchlorid tief purpurroth. Zersetzt sich bei der Destillation.

$Pb(C_5H_2BrO_3)_2$. Krystallinischer Niederschlag, unlöslich in Wasser und Alkohol.

Jodpyromekonsäure $C_5H_3JO_3$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Chlor oder Bromjod auf eine kalte, wässrige Pyromekonsäurelösung (BROWN, A. 92, 321). — überschüssiges Chlorjod entsteht Jodoform (von BROWN für Jodomekon gehalten). — Krystallisirt aus Alkohol in glänzenden Blättchen; wenig löslich in Wasser, reichlicher in heissem. Färbt sich mit Eisenchlorid tief purpurroth. Sehr flüchtig.

$Ba(C_5H_2JO_3)_2 + H_2O$. Feine Krystalle, in Wasser oder Alkohol wenig löslich. — $Pb \cdot C$. Amorpher Niederschlag.

opyromekonsäure $C_5H_3NO_3 = C_5H_3(NO_2)O_3$. *Bildung.* Eine Lösung von Pyromekonsäure in 6 Thln. Eisessig wird unter Abkühlen mit 1–1½ Thln. Salzhidrat versetzt. Der gebildete Niederschlag wird aus Alkohol umkrystallisiert *pr.* [2] 19, 190). — Kleine, hellgelbe Prismen, sehr schwer löslich in kaltem Wasser, schwer in kaltem Alkohol; unlöslich in Aether, C_6H_6 , Chloroform. Die Lösungen färbt sich beim Kochen. Giebt mit Eisenchlorid eine blutrothe Färbung.

H_2NO_3 . Goldgelbe Blättchen, ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. Explodirt sehr heftig; wird durch überschüssiges Alkali, selbst Soda, schon in der Kälte zersetzt. — Ag.Ä. Orangegelbe Krystallwärschen, unlöslich in kaltem Wasser.

osodipyromekonsäure $C_{10}H_7NO_7 = C_5H_3(NO)O_3.C_5H_4O_3$. *Darstellung.* In Aether wird unter Abkühlung sehr wenig salpetrige Säure eingeleitet und dann eine Menge sehr fein pulverisirter Pyromekonsäure eingetragen. Das Gemenge wird geschüttelt, der Aether klar abgegossen. Aus demselben krystallisirt die Nitrososäure aus. Leitet salpetrige Säure in eine ätherische Lösung von Pyromekonsäure, so ist dem Produkte stets Nitrososäure beigemengt (OST). — Citronengelbe Krystalle, sehr unbeständig; löst sich bei Zersetzung in warmem Wasser oder Alkohol. Dampft man die wässrige Lösung ab, so hinterbleibt eine Verbindung der Oxypyromekazonsäure.

pyromekazonsäure $C_5H_5NO_4$. *Bildung.* Beim Kochen von Nitroso-dipyromekonsäure mit Wasser entweichen CO_2 , HNO_3 , HCN u. s. w. und es hinterbleibt die Säure $C_5H_5NO_4.C_5H_4O_3$. Leichter erhält man letztere durch Behandeln von Nitrososäure mit schwefliger Säure (OST). — *Darstellung.* Man leitet salpetrige Säure in Aether, in welchem Pyromekonsäure suspendirt ist, filtrirt den gelben Niederschlag ab, löst ihn in Wasser und leitet unter Abkühlen SO_2 ein. Hierbei bleibt Nitropyromekonsäure unlöslich, während aus der Lösung, nach zweitägigem Stehen, die Doppelverbindung ausfällt.

Die Verbindung $C_5H_5NO_4.C_5H_4O_3$ krystallisirt aus Wasser in spitzwinkeligen Tafeln. Sie ist in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich; ziemlich beständig. Beim Erhitzen auf 120° oder beim Kochen mit Chloroform in ihre Componenten zerfallend. Die freie Oxypyromekazonsäure gewinnt man durch Kochen der Doppelverbindung $C_5H_5NO_4.C_5H_4O_3$ mit Chloroform. Sie krystallisirt aus Wasser meist mit $1H_2O$, häufig auch wasserfrei in kurzen dicken Prismen, selten in voluminösen Nadeln. Leicht löslich in heissem Wasser, löslich in Alkohol, unlöslich in Aether und Chloroform. — Einbasische Säure; durch überschüssige Alkalien oder Basen tritt Zersetzung und Bildung blauer, sehr unbeständiger Niederschläge ein. Mit Eisen giebt die freie Säure eine intensive, schmutzig-violette Färbung. Die freie Säure löst Silber. Sie verbindet sich mit Pyromekonsäure zu der Doppelverbindung $C_5H_5NO_4.C_5H_4O_3$. Wird von Zinn und Salzsäure in Pyromekazonsäure übergeführt.

$H_4NO_4.C_5H_5NO_4$. Feine Nadelchen, schwer löslich in kaltem Wasser. $K.C_5H_4NO_4$. — $Ca(C_5H_4NO_4)_2$. Amorpher Niederschlag, der beim Erhitzen krystallinisch wird. — Fe_2O_4 . Schwer lösliche Nadeln. — $C_5H_5NO_4.HCl$. Harte Krusten, die von Wasser in ihre Componenten zerlegt werden.

pyromekazonsäure $C_5H_5NO_3$. *Bildung.* Bei stägiger Behandlung von Oxypyromekazonsäure mit Zinn und Salzsäure in der Wärme (OST, *J. pr.* [2] 19, 203). — Kleine Blättchen (aus Wasser). Schwer löslich in kaltem Wasser, sehr wenig in Alkohol, gar nicht in Aether. Reagirt sauer; reducirt Silberlösung; giebt mit Eisen eine intensiv indigoblaue Färbung. Kräftige Säure. Die Salze oxydiren sich sehr leicht an der Luft und erzeugen blaue und violette Körper.

$NO_3.HCl$. Kleine Nadeln, scheidet mit Wasser sofort freie Pyromekazonsäure aus.

isodipyromekonsäure $C_5H_5NO_3 = C_5H_5(NH_2)O_3$. *Bildung.* Beim Behandeln von Oxypyromekonsäure mit Zinn und verdünnter Salzsäure (OST, *J. pr.* [2] 19, 193).

NO_3 (aus Wasser), leicht löslich in heissem Wasser, ziemlich schwer in kaltem. Neutral; giebt mit Eisenchlorid eine indigoblaue Färbung, welche durch mehr und mehr Indigoblau in grün und schliesslich in blutroth übergeht. Reducirt Silberlösung schon in der Kälte. Mit NH_3 und $BaCl_2$ entsteht keine blaue Fällung wie bei Pyromekazonsäure. $NO_3.HCl + H_2O$. Große rhombische Säulen, sehr leicht löslich in Wasser; wird durch Kochen zersetzt; giebt ein Platindoppelsalz.

in $C_7H_5O_3$.

weinsäure (Pyrotritaronsäure) $(CH_3.CO.CH.CH:C:CH_2)$. *Bildung.* Bei der trocknen Destillation von Weinsäure, namentlich wenn dieselbe schnell geleitet wird, neben Weinsäure (WISLICENUS, STADNICKI, A. 146, 306). — Bei 6stündigem Kochen von

(5 Thln.) Brenztraubensäure mit einer zur Sättigung ungenügenden Menge Baryum (3 Thle. krystallisirtes Barythydrat) (BÖTTINGER, A. 172, 241). Beim Erkalten krystallisirt die meiste Uvinsäure aus. — Der Aethylester entsteht beim Kochen von Bernsteinensäureester mit verd. Schwefelsäure. $C_8H_8O_6(C_2H_5)_2 = C_2H_5(OH) + C_7H_7O_3 + CO_2$ (HARROW, A. 201, 145). — Carbopyrotritisäure zerfällt beim Erhitzen in Uvinsäure und Pyrotritisäure. $C_8H_8O_6 = CO_2 + C_7H_7O_3$ (HARROW). — *Darstellung.* Man hitzt 1 Thl. Brenztraubensäure mit 1 Thl. Natriumacetat und 2 Thln. Essigsäureanhydrid 24 Stunden lang auf 140°, gießt das Produkt in Wasser und kocht die Flüssigkeit so lange mit Soda, bis alles Oel verschwunden ist. Auf Zusatz von H_2SO_4 wird jetzt Uvinsäure ausgeschieden (BÖTTINGER, B. 13, 1969). — Krystallisirt aus heißem Wasser in Nadeln, aus Aether in kurzen dicken Säulen. Schmelzp.: 135° (HARROW). Mit Wasserdämpfen flüchtig, sublimirt schon unterhalb des Schmelzpunktes. Löslich in 400 Thln. siedendem Wasser, fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol und noch leichter in Aether. Wird vom Chromsäuregemisch zu CO_2 und Essigsäure, von verdünnter Salpetersäure zu CO_2 und Oxalsäure oxydirt. Beim Schmelzen mit Aetzkali entsteht Benzoesäure $C_7H_7O_2 (= C_7H_7O_3 - H_2O)$. Wird von Chloracetyl bei 140° nicht angegriffen. Giebt ein Chlorid, das mit Wasser in HCl und Uvinsäure zerfällt. Natriumamalgam ist ohne Wirkung. Erwärmt man etwas Pyrotritisäure mit 2 Tropfen rauchender Salpetersäure und fügt dann 6 Tropfen conc. Schwefelsäure hinzu, so entsteht eine kräftige rothe Färbung (HARROW).

Salze: BÖTTINGER, A. 172, 243. — $Na.C_7H_7O_3 + 2H_2O$ (H.). — $Ca(C_7H_7O_3)_2 + 2H_2O$ (H.). — $Ba(C_7H_7O_3)_2 + 5H_2O$. Drusen. — $Zn(C_7H_7O_3)_2 + 8H_2O$ (charakteristisch). Löslich in kaltem Wasser leichter löslich als in siedendem. — $Ag.C_7H_7O_3$. Dicker Niederschlag beim Umkrystallisiren in kleine Prismen über.

Aethylester $C_2H_5.C_7H_7O_3$. *Bildung.* Aus dem Silbersalz und C_2H_5J . — Diacetsuccinsäureester (H.). — Anisähnlich riechendes Oel. Siedep.: 208—209° (HARROW). Schwerer als Wasser.

2. Furfurpropionsäure. *Bildung.* Aus Furfurakrylsäure $C_7H_6O_3$ und Natriumamalgam (BAEYER, B. 10, 357). — Krystallinisch; Schmelzp.: 50—51°. Färbt sich mit Salzsäure gelb; löslich in Wasser und Aether. Geht beim Behandeln mit Brom und Silberoxyd in Furonsäure $C_7H_6O_3$ über.

3. Hydroxybenzoësäure. *Bildung.* Bei der Oxydation von Oxyuvitinsäure C mit einer kalten zweiprocentigen Lösung von $KMnO_4$ (OPPENHEIM, EMMERLING, 327). — Dünne Nadeln; Schmelzp.: 274,5° (cor.). Nicht unzersetzt flüchtig. Giebt mit Eisenchlorid eine gelbe Fällung. Zerfällt beim Schmelzen mit Kali in Benzoesäure $C_7H_6O_2$ und Wasser.

$Ca(C_7H_7O_3)_2 + 2H_2O$. Nadeln. — $Ag.C_7H_7O_3$. Nicht ganz unlöslich in Wasser.

3. Furfurvaleriansäure $C_9H_{12}O_3 = C_4H_3O.(CH_2)_4.CO_2H$.

Bildung. Aus Furfurangelikasäure $C_9H_{10}O_3$ und Natriumamalgam (BAEYER, TÖNNIES, B. 10, 1364). — Oel. Geht beim Behandeln mit Brom und Silberoxyd in Furonsäure $C_7H_6O_3$ über (TÖNNIES, B. 12, 1200).

4. Diallylacetessigsäure $C_{10}H_{14}O_3 = CH_3.CO.C(C_2H_5)_2.CO_2H$.

Bildung. Der Aethylester $C_2H_5.C_{10}H_{13}O_3$ entsteht durch Behandeln von Acetessigester mit Natriumalkoholat und Bromallyl (WOLFF, A. 201, 47). — Entsteht neben Allylacetessigester beim Behandeln von Acetessigester mit Jodallyl und Natrium (O. HOFMANN, A. 201, 77). — Siedep.: 239—241°; spec. Gew. = 0,948 bei 25° (O.). Zerfällt beim Kochen mit conc. wässriger Kalilauge in Alkohol, Diallylacetone, essigsaures und diallylessigsaures Kalium $K.C_8H_{11}O_2$.

5. Camphocarbonsäure $C_{11}H_{16}O_3 = (C_{10}H_{16}O).CO_2H$.

Bildung. Man löst 150 g Campher $C_{10}H_{16}O$ in 500 ccm Toluol und trägt auf 90° erhitze Lösung 15—17 g Natrium ein. Hierauf wird (bei 90—100°) CO_2 geleitet und das Magma mit Wasser behandelt. Die wässrige Lösung scheidet bei tüchtigem Stehen Borneol ab. Sie wird nach dem Filtriren mit Salzsäure übersättigt, mit Aether ausgeschüttelt (BAUBIGNY, Z. 1868, 482). $2C_{10}H_{16}O + 2Na = C_{10}H_{16} + C_{10}H_{15}NaO$ (Borneol-Natrium) und $C_{10}H_{15}NaO + CO_2 = C_{11}H_{15}NaO_2$. — Morphen Krystalle (ZEPHAROVICH, J. 1879, 565), schmilzt unter Zersetzung bei 118—119° (KACHLER, SPITZER, B. 13, 1412). Leicht löslich in Alkohol und wenig in Wasser. Spaltet sich beim Erhitzen völlig in CO_2 und Campher.

Das Bleisalz ist unlöslich in Wasser und Essigsäure. — $Na.C_{11}H_{15}O_3$ und $Ba.C_{11}H_{15}O_3$. KACHLER, SPITZER.

camphocarbonsäure $C_{11}H_{13}BrO_3$. *Bildung.* Camphocarbonsäure wird lebhaft von Brom angegriffen. Bei der Darstellung der gebromten Säure muss daher gekühlt werden (SILVA, B. 6, 1092). — Krystallpulver; Schmelzp.: 109—110°. Sehr löslich in Aether, wenig in Wasser. Zerfällt schon beim Kochen mit Alkohol in Bromcampher $C_{10}H_{15}BrO$. Auch die Salze sind sehr wenig beständig. $NaH_{11}BrO_3$ und $Ag.C_{11}H_{11}BrO_3$ sind krystallinische Niederschläge.

isovalerylendivaleriansäure $C_{20}H_{34}O_3$.

Bildung. Bei der Einwirkung von Natrium auf Isovalerylvaleriansäureester, neben Isovalerylvaleriansäureester u. s. w. (GREINER, Z. 1866, 2, H₂.C₃H₇O₂ + 6Na = C₂₀H₃₄NaO₃ + 4C₂H₅ONa + NaOH + H₂. (Ist wahrlich ein zusammengesetzter Aether). — Rhombische Tafeln. Schmelzp.: 125,5—128,5°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether, schwer in kaltem Alkohol. Natriumsalz ist in Wasser und Alkohol leicht, in Aether schwer löslich. Es zerlegt CO₂. Mit Blei-, Zink-, Kupfer- und Silbersalzen giebt es flockige Niederschläge. Aus dem Natriumsalz und Jodäthyl erhält man ein flüchtiges Aethylderivat.

lithofellinsäure. *Bildung.* Bei der trocknen Destillation der Lithofellinsäure $C_{20}H_{30}O_4$ (MALAGUTI, SARZEAT, A. 44, 289).

chlorophyllinsäure.

Bildung. Beim Erhitzen von Chlorophyllan mit Aetzkali auf 200—250° (HOPPE, B. 1861, 1). — *Darstellung.* Das Reaktionsprodukt wird durch Salzsäure zerlegt und mit Aether extrahirt. Die aus dem Aether abgeschiedene Säure verdampft man mit Alkohol und Soda ab, zieht den Rückstand mit absolutem Alkohol aus, verdunstet die Lösung zur Trockne und löst den in Wasser gelösten Rückstand mit BaCl₂.

Die freie Säure ist purpurroth und leicht zersetzbar. Ihre ätherische Lösung zeigt charakteristische Absorptionsbanden und ein zweifarbiges Fluorescenzlicht. — Sehr unbeständig. Schon beim Verdampfen der ätherischen Lösung an der Luft scheidet sich ein violett-schwarzer, in Aether unlöslicher Körper ab. Derselbe löst sich in Soda und liefert ein Natriumsalz, dessen ätherische Lösung roth fluorescirt. — Beim Schütteln von dichromatinsaurem Baryum mit verdünnter Salzsäure wird Phylloporphyrin gebildet, ein in verdünnter Salzsäure löslicher und daraus durch Baryt als bräunlich-flockiger Niederschlag abgeschiedener Körper, der zu einer fast schwarzen Masse eintrocknet.

$C_{20}H_{30}O_3$. Hellpurpurrothes Pulver. Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Aether, noch weniger in Alkohol.

XXVI. Säuren $C_nH_{2n-5}O_3$.

furfurakrylsäure $C_7H_6O_3 = C_4H_3O.CH:CH.CO_2H$.

Bildung. Man kocht 8 Stunden lang 1 Thl. Furfurol mit 2 Thln. Natriumacetat in Wasser. Essigsäureanhydrid (BAEYER, B. 10, 357). $C_5H_4O_2 + C_2H_4O_2 = C_7H_6O_3$.

— Lange Nadeln. Riecht zimmtartig. Schmelzp.: 135°. Leicht und schon mit Wasser dampfen flüchtig. Löslich in 500 Thln. kaltem Wasser. Wird von conc. Salzsäure in grüner Farbe gelöst. Mit Natriumamalgam entsteht (in wässriger Lösung) Propionsäure $C_3H_6O_2$.

furfurakrolein (Furfurakrolein) $C_7H_6O_2$. *Bildung.* Beim Erwärmen eines Gemenges von Furfurakrolein und Furfurol mit Natronlauge (SCHMIDT, B. 13, 2342). $C_5H_4O_2 + C_2H_4O_2 = C_7H_6O_2 + H_2O$.

— *Darstellung.* Die Lösung von 1 Thl. Furfurol und 2 Thln. Aldehyd in 100 Thln. Wasser wird mit 5 Thln. 10procentiger Natronlauge erwärmt. Braunfärbung tritt ein. Dann wird mit Weinsäure neutralisirt und destillirt; das Destillat man mit Aether aus und destillirt die ätherische Lösung bis der Siedepunkt auf 51° liegt. Der Destillationsrückstand wird zum Erstarren gebracht, abgepresst, aus Wasser umkrystallisirt und schließlich sublimirt. — Zimmtartig riechende Nadeln. Schmelzp.: 51°; siedet oberhalb 200° unter theilweiser Zersetzung; mit Wasserdämpfen dampfen flüchtig. Leicht löslich in Alkohol, Aether und heissem Wasser, schwer in kaltem Wasser. Reducirt Silberoxyd mit Spiegelbildung, dabei in Furfurakrylsäure übergehend. In einer Lösung von Anilin in Eisessig mit grüner Farbe.

angelikasäure $C_{10}H_{10}O_3 = C_4H_3O.CH:CH.CH_2CH_2.CO_2H$.

Bildung. Bei 12stündigem, allmählichem Erwärmen eines Gemenges von Furfurol, Natriumacetat und Buttersäureanhydrid von 100 bis auf 180° (BAYER, TÖNNIES, B.

10, 1364). — Nadeln. Schmelzp.: 87—88°. Natriumamalgam reducirt zu normaler Furfuralvaleriansäure $C_9H_{12}O_3$ (TÖNNIES, B. 12, 1200).

Erwärmt man Furfurol mit isobuttersaurem Kalium und Isobuttersäureanhydrid, so beginnt schon bei 70° CO_2 zu entweichen. Bei 150° ist die Reaktion 4 Stunden beendet, und man erhält wesentlich Furfurbutylen $C_8H_{10}O = C_4H_5O \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_3$ (BAEYER, TÖNNIES). $C_5H_4O_2 + C_4H_8O_2 = C_8H_{10}O + CO_2 + H_2O$. — Siedep.: 153°.

Die Säuren $C_nH_{2n-8}O_3$ sind isomer mit den aromatischen Oxyssäuren C_nH_n (Salicylsäure u. s. w.).

Säuren mit vier Atomen Sauerstoff.

XXVII. Einbasisch-dreiatomige Säuren $C_nH_{2n}O_4$.

Diese Säuren enthalten eine Carboxylgruppe und außerdem zwei Hydroxyle.

1. Glycerinsäure $C_3H_6O_4 = CH_2(OH) \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$.

Bildung. Bei der Oxydation von wässrigem Glycerin $C_3H_8O_3$ mit Salpeter (DEBUS, A. 106, 79; SOKOLOW, A. 106, 95), daher auch bei der freiwilligen Zersetzung des Nitroglycerins (WARREN, MÜLLER, A. 109, 122). Beim Erhitzen von 1 Vol. Gly und 20 Vol. Wasser und (4 At.) Brom auf 100° (BARTH, A. 124, 341). Beim Erhitzen von Oxyakrylsäure $C_3H_4O_3$ mit Wasser; beim Kochen des Silbersalzes der flüssigen Chlormilchsäure mit Wasser. $Ag \cdot C_3H_4ClO_3 + H_2O = C_3H_6O_4 + AgCl$ (MELIKOW, B. 13, 272). — *Darstellung.* Man mischt (in einer Röhre oder Cylinder) 50 g Glycerin mit Wasser und lässt durch eine Trichterröhre 50 g rauchende Salpetersäure darunter fließen. Gemenge bleibt 3—4 Tage in der Kälte stehen und wird dann im Wasserbade bis auf 90° abgedunstet. Den erhaltenen Syrup lässt man längere Zeit stehen, wobei noch langsam Gasentwicklung stattfindet. Dann giebt man (auf jede Röhre) $\frac{2}{3}$ Liter und 133,3 g Bleiweiß hinzu, 1 Tag stehen und erhitzt hierauf 2 Stunden im Wasserbade. Man filtrirt und benutzt die dem ausgeschiedenen Bleisalz abfiltrirte Lauge zum wiederholten Ausziehen des Rückstandes (MULDER, B. 9, 1902). Das Bleisalz wird in heissem Wasser gelöst und mit H_2S zerlegt.

Dicker Syrup. Mischt sich mit Wasser und Alkohol. Unlöslich in Aether. Beim 10stündigen Erhitzen auf 105° entsteht das Anhydrid $C_3H_4O_3$, eine zähe, weiche Masse, die beim Behandeln mit Basen wieder in Glycerinsäure übergeht (DEBUS). Bei trockener Destillation von Glycerinsäure gehen zunächst Wasser, Ameisensäure, Essigsäure und Brenztraubensäure $C_3H_4O_3$ über, dann folgen Brenzweinsäure $C_5H_8O_4$, CO_2 (MOLDENHAUER, A. 131, 323), Glycuvinsäure $C_8H_{10}O_6$ und einer syrupförmigen Säure $C_6H_{10}O_6$ (BÖTTINGER, A. 196, 92). — Beim Kochen von Glycerinsäure mit conc. Kalilauge werden Oxalsäure und Milchsäure gebildet. Beim Schmelzen mit Aetzkali erhält man Ameisensäure und Essigsäure (DEBUS, A. 109, 228). — Behandlung von Glycerinsäure mit PJ_3 oder mit conc. wässriger Jodwasserstoffsäure liefert β -Jodpropionsäure (BEILSTEIN, A. 120, 226). — PCl_5 erzeugt das Chlorid $\alpha\beta$ -Dichlorpropionsäure $CH_2Cl \cdot CHCl \cdot COCl$ (WERIGO, A. 167, 49; 170, 163). — Aufgehangen mit gesättigter Salzsäure im Rohr erhitzt, entsteht Chlormilchsäure und dann Diäthylpropionsäure (WERIGO, MELIKOW, B. 12, 178). — Bei der durch Spaltpilze bewirkten Gährung des glycerinsäuren Kalks wird entweder wesentlich Essigsäure und dann wenig Weingeist und Bernsteinsäure (FITZ, B. 12, 474), oder Ameisensäure, neben Essigsäure und etwas Alkohol (FITZ, B. 13, 1312) gebildet.

$NH_4 \cdot C_3H_5O_4$. Strahlige Krystalle, zerfließlich (DEBUS.) — $KC_3H_5O_4 \cdot C_3H_5O_4$. Kleine Krystalle (D.). — $Mg(C_3H_5O_4)_2 + 3H_2O$ (GARZAROLI, A. 182, 193). — $Ca(C_3H_5O_4)_2 + 2H_2O$. Krystalle ähnlich dem milchsauren Calcium, ziemlich löslich in Wasser, unlöslich in kaltem Alkohol (SOKOLOW.) — $Sr(C_3H_5O_4)_2$. Fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht in heissem. Wird durch Alkohol als Krystallpulver gefällt (G.). — $Ba(C_3H_5O_4)_2$. Sehr leicht löslich in kochendem Wasser, nicht in Alkohol (S.). — $Zn(C_3H_5O_4)_2 + H_2O$ (über Schwefelsäure). Undeutliche Krystalle, löslich in Wasser (D.). — $Cd(C_3H_5O_4)_2 + 2H_2O$. Warzen (BARTH). — $Pb(C_3H_5O_4)_2$. Hartes Krystallkrusten, schwer löslich in kaltem, leicht in heissem Wasser (D.). — $Mn(C_3H_5O_4)_2 + 3H_2O$. — $Cu(C_3H_5O_4)_2$. Blaue, mikroskopische Krystalle, ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heissem, nicht in Alkohol (HUPPERT, Chem. Centralbl. 1863, 835; — GARZAROLI).

Monoäthylester $C_2H_5 \cdot C_3H_5O_4$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Glycerinsäure mit 3—4 Vol. absoluten Alkohol auf 170—190° (HENRY, B. 4, 706). — Siedep.: 230—

$w. = 1,193$ bei 6° . — Salpeterschwefelsäure verwandelt den Ester in ein Dinil- $H_2(C_3H_5O_2)(NO_3)_2$, das ein in Wasser unlösliches, schweres Öl bildet.

cerinsäureanhydrid $C_{15}H_{27}O_5$. *Bildung.* Bei längerem Aufbewahren von Glycer (SOKOLOW, *B.* 11, 679). — Dünne Nadeln (aus Wasser). Unlöslich in kaltem und kochendem Aether. Löslich in 646,8 Thln. kochenden Wassers. Geht durch sehr langsam, schneller beim Kochen mit Kalkmilch, in Glycerinsäure über. Zersetzt bei 250° , ohne zu schmelzen.

trichlorglycerinsäure $C_3H_3Cl_3O_4 = (CCl_3.C(OH)_2.CO_2H)$. *Bildung.* Beim Behandeln von Gallussäure (Salicylsäure oder Phenol) mit Salzsäure und Kaliumchlorat, tricarballylsäure $C_6H_3O_6$ (SCHREDER, *A.* 177, 282). Beim Behandeln von acetylcyanid mit Salzsäure. $CCl_3.CO.CN + 3H_2O \rightarrow C_3H_3Cl_3O_4 + NH_3$ (CLAISEN, *BER.* *B.* 13, 1938). — *Darstellung.* Man löst 1 Thl. Gallussäure und 3 Thle. $KClO_3$ in Wasser von 90° in einer Schale und trägt allmählich 14 Thle. käufliche Salzsäure hinzu. Schütteln mit Aether wird die Isotrichlorglycerinsäure ausgezogen (Ausbeute $\frac{1}{20}$ Thl.), bleibt die Tricarballylsäure. — Man erhitzt das Amid mit dem 6—8fachen Gewicht an spec. Gew. = 1,16 auf 100° , im Rohr, und schüttelt die Lösung mit Aether aus. Säure wird aus $CHCl_3$ umkrystallisiert (CLAISEN, ANTWEILER). — Lange flache Nadeln, Schmelzp.: 102° . Destilliert fast unzersetzt. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, löst sich in CS_2 , Benzol und $CHCl_3$ nur bei Siedehitze; unlöslich in Ligroin. FEHLING'sche Lösung und ammoniakalische Silberlösung. Zerfällt mit Alkalien, bei der Kälte, in Chloroform und Oxalsäure. $C_3H_3Cl_3O_4 = CHCl_3 + C_2H_2O_4$. Erhitzen mit Zinn und Salzsäure wird Milchsäure $C_3H_5O_4$ gebildet.

$C_3H_3Cl_3O_4 + H_2O \rightleftharpoons$. Prismen (HOFFERICHTER, *J. pr.* 2, 20, 198). — $Ca.C_3H_3Cl_3O_4$, $C_3H_3Cl_3O_4$ krystallisieren in Nadeln, lösen sich schwierig in Wasser und zersetzen sich rasch mit Wasser (S.). Das im Vacuum über H_2SO_4 getrocknete Baryumsalz ist wasserfrei.

d $C_3H_3Cl_3O_4.NH_3$. *Darstellung.* Man versetzt je 5 g auf 0° abgekühltes Trichlorid mit so viel Salzsäure (bei 0° gesättigt), dass auf 1 Mol. $C_3H_3Cl_3O_4$ 2 Moleküle kommen. Nach 12stündigem Stehen wäscht man die ausgeschiedenen Krystalle mit Aether, krystallisiert sie aus Aether um (CLAISEN, ANTWEILER). — Dicke Tafeln (aus CS_2), Schmilzt bei $126,5-127^\circ$ und geht dann in $C_3H_3Cl_3NO_4$ über. Schwer löslich in CS_2 , Benzol und Ligroin, mäßig löslich in Wasser und Aether, leicht in Alkohol und Aceton.

trichlorbindung $C_3H_3Cl_3NO_4 = (CCl_3.C(OH)(\begin{smallmatrix} CO \\ NH \end{smallmatrix}))_2$. *Bildung.* Bei längerem Erhitzen auf $90-100^\circ$ (CLAISEN, ANTWEILER). — Pulver. Schmelzp.: 218° . Sublimiert beim Erhitzen, ohne zu schmelzen, in kleinen Blättchen und Prismen. Ziemlich löslich in Aether, schwieriger in Wasser, namentlich in salzsaurem.

c (Glyceraminsäure oder Amidomilchsäure S. 126 [2]) $C_3H_7NO_4 = C_3H_5NH_2.CO_2H$. *Bildung.* Bei 24stündigem Kochen von Sericin (Seidenleim) mit verdünnter Schwefelsäure (CRAMER, *J. pr.* 96, 76). — *Darstellung.* Man kocht mit Wasser, verdampft die filtrirte Lösung, bis eine 7-8procentige Leimlösung entsteht, $\frac{1}{4}$ Vol. Schwefelsäure hinzu und kocht 24 Stunden lang. Dann wird mit CaO versetzt und das Filtrat, während des Abdampfens, von Zeit zu Zeit mit Schwefelsäure genau versetzt. Erst krystallisieren Tyrosin und Gyps, dann Serin und zuletzt etwas Leucin. Das Filtrat in 40 Thln. kaltem Wasser gelöst, vom Tyrosin abfiltrirt und mit NH_3 und kohlensaurem Ammoniak der gelöste Kalk gefällt. — Krusten oder Drüsen monokliner Krystalle, lösen sich in 32 Thln. Wasser bei 10° und in 24,2 Thln. Wasser bei 20° . Unlöslich in Aether und kaltem Alkohol. Wird von salpetriger Säure in Glycerinsäure übergeführt.

$NO.HCl$. Nadeln, sehr leicht löslich in Wasser, wenig in Weingeist. — $C_3H_7NO_4.HNO_3$, wasserfreie Nadeln. — $Cu.C_3H_7NO_4$. Tiefblaue Krystalle.

cystin (Thioserin?) $C_2H_5NO_2S$. *Vorkommen.* Als Harnstein oder Harnsediment (S.). Bei einer Nierenentzündung fand sich Cystin dauernd im Harn, meist auf dem Boden beim Stehen als Bodensatz sich abscheidend (TÖL, *A.* 96, 247). In der Rindenschleimhaut (FETTA, *A.* 99, 299). In typhloser Leber (SCHERER, *J.* 1857, 561). — *Darstellung.* Man löst Cystinharnsteine in Ammoniak (Unterschied von Harnsäure-Harnsteinen) und fällt an der Luft, oder man löst in Kalilauge und fällt die Lösung mit Essigsäure. — Kleine Blättchen oder rhombische¹⁾ Krystalle. Unlöslich in Wasser und Alkohol, löslich in starken Mineralsäuren. Leicht löslich in Alkalien, daraus durch organische Säuren nicht durch Mineralsäuren fällbar. — Bei der Oxydation mit Salpetersäure oder Schwefelsäure. Mit Zink (oder Zinn) und Salzsäure entweicht Schwefelwasserstoff. Beim Erhitzen mit Natron bildet sich Schwefelnatrium (DEWAR, GAMGEE, *J.* 1870). Cystin bildet mit Mineralsäuren krystallisirte Verbindungen.

äthylsuccinyl $\begin{matrix} CH_3.CO.C_2H_5 \\ (CH_3.CO.C_2H_5) \end{matrix}$ (aus Chlorsuccinyl und Zinkäthyl) ist ein Diketon, enthält zwei (CO)-Gruppen.

Säure $C_2H_2O_4 + 2H_2O$.

Vorkommen. Selten im freien Zustande (in *Boletus sulfureus*), meist an Basen gebunden in vielen Pflanzen. Als Ammoniaksalz im Guano. Als Natriumsalz in — und *Salicornia*-arten. An Kali gebunden (als Kleesalz) in *Oxalis acetosella*, *acetosa* u. a. Calciumoxalat findet sich in vielen Wurzeln (Rhabarber, Runkelrübe *florentina*...), in Lichenarten u. s. w.; ferner in einigen Blasen- und Nierensteinen („Beersteine“), in Harnsedimenten, im Harn der Carnivoren, im Menschenharn, besonders nach dem Genuss von Sauerampfer und moussirenden Getränken; in den Excreten der Raupen u. s. w. und als Mineral (WHEWELLIT). Oxalsaures Eisen (Humboldtin) ist in Braunkohlenlagern aufgefunden worden. — **Bildung.**

Einwirkung von Salpetersäure auf zahlreiche organische Verbindungen, besonders Kohlenhydrate, Pflanzensäuren. Beim Schmelzen von sauerstoffreichen organischen Säuren (Citronen-, Ameisen-, Weinsäure) und von Glykol mit Aetzkali. Aus C_2Cl_2 (At.) festem Kali bei $210-220^\circ$ (GETTHER, A. 111, 174). Beim Erhitzen von Natrium- (Amalgam-) im CO_2 -Strome auf 360° (DRECHSEL, A. 146, 140). $2CO_2 + 2Na_2O_2 = 2Na_2CO_3 + O_2$. — Beim Stehen einer wässrigen Cyanlösung entsteht oxalsaures Ammoniak. $(H_2O) = (NH_4)_2C_2O_4$. Cyan, mit wässriger Aldehydlösung (LIEBIG, A. 113, 246) oder concentrirter Salzsäure (SCHMITT, GLUTZ, B. 1, 66) in Berührung, geht in Oxal- über. Cyangas in mit HCl gesättigten, absoluten Alkohol geleitet, erzeugt Oxal- $CN + 10C_2H_5OH + 4HCl = C_2O_4(C_2H_5)_2 + 2NH_4Cl + 2C_2H_5Cl$ (VOLHARD, A. 51).

— **Darstellung.** Man erhitzt gleiche Theile Holzspäne (die holzigen Abfälle der Sägen oder Sägespäne), Aetzkali und Aetznatron auf $240-250^\circ$, laugt mit Wasser aus und dampft bis zum spec. Gew. 1,35. Beim Erkalten krystallisirt Natriumoxalat, während das Kali als Pottasche in Lösung bleibt. Das Natriumsalz wird mit Aetzkalk gekocht und das Oxalat mit Schwefelsäure zerlegt. Mit Aetznatron allein, ohne Kali, erhält man viel Oxalsäure (POSSOZ, J. 1858, 242; THORN, J. p. [2] 8, 182). — Für die Darstellung im Labor erhitzt man 1 Thl. Zucker (oder Glukose, Stärke) mit 5 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. 1,2) und verdampft zur Krystallisation. Die Mutterlauge, welche Zuckersäure u. a. K. enthält, wird unter Zusatz kleiner Mengen Salpetersäure weiter eingedampft (THOMPSON, J. 195). — **Reinigung.** Der Oxalsäure haftet sehr hartnäckig Alkali (Kali) an. Man krystallisiert deshalb aus siedender (10—15procentiger) Salzsäure um. Die Krystalle werden abgeseigt, mit wenig Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt (STOLBA, J. 1874, 571). — **RECHOLD** (J. 1875, 519) digerirt man 1 Thl. käuflicher Oxalsäure mit 5 Thln. Wasser, lässt 6 Stunden in der Kälte stehen, filtrirt und dampft das Filtrat auf $\frac{1}{2}$ ein. Die erhaltene Säure wird gewaschen und zweimal aus siedendem Wasser umkrystallisirt.

Monokline Säulen. Spec. Gew. = 1,630 (HUSEMANN); 1,531 (RÜDORFF, B. 12, 553 bei $18,5^\circ$, gegen Wasser von 4° (CLARKE, B. 12, 1399). Verliert das Krystallwasser bei 100° oder bei gewöhnlicher Temperatur beim Stehen über Schwefelsäure. Sublimirt bei $150-160^\circ$ unzersetzt, bei stärkerem Erhitzen tritt daneben Zersetzung ein, in O_2 und Ameisensäure. Bei 212° schmilzt die wasserfreie Säure; sie zerfällt bei dieser Temperatur glatt in CO und CO_2 (LORIN). Verdünnte wässrige Lösungen der Säure zersetzen sich mit der Zeit (BIZIO, Z. 1870, 52), unter Pilzvegetation. Erhitzt man eine 1% Normallösung 1 Stunde lang auf $60-70^\circ$, so wird die Zersetzung vollständig (NEUBAUER, Fr. 9, 392). Wird durch eine concentrirte wässrige Lösung bei 100° in indifferentes Gas geleitet, so tritt Zerlegung und Abspaltung von CO_2 ein (CARL, 1870, 576). — Eine 5procentige Oxalsäurelösung, der 1% salpetersaures Uran zugesetzt ist, zersetzt sich nicht im Dunkeln, selbst bei 100° . An der Sonne tritt sofort lebhaftere Zersetzung in CO, CO_2 und Ameisensäure ein (SECKAMP, A. 122).

Beim Erhitzen von Oxalsäure mit Glycerin auf 100° werden CO und Ameisensäure gebildet (BERTHELOT, A. 98, 139); in höherer Temperatur wird aber auch das Glycerin zersetzt, und man erhält CO_2 und Allylalkohol (TOLLENS). — Wasserentziehende Agentien (H_2SO_4 u. a.) zerlegen die Oxalsäure in CO und CO_2 . Ähnlich wirkt conc. HNO_3 bei 105° , wobei jedoch auch die Ameisensäure in CO und H_2O zerfällt (B. 9, 638). — Das stete Zerfallen der Oxalsäure in CO und Ameisensäure macht sie giftig, dass dieselbe ein kräftiges Reduktionsmittel ist. Beim Zusammenreiben 1 Thl. wasserfreier Oxalsäure mit 21 Thln. trockenem Bleisuperoxyd kommt die Mischung zum Glühen (BÜTTGER, J. pr. 8, 477). Oxalsäure mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure erwärmt, geht völlig in CO_2 über (Analyse des Braunsteins). Uebermangan-Kalium oxydirt bei $35-40^\circ$ sofort zu CO_2 (HEMPERL) (Titerstellung der Chama-

leonlösung)). Die Oxalsäure reducirt Goldlösungen, HJO_3 , CrO_3 u. s. w. — Beim Behan- mit Zink und Schwefelsäure wird sie zu Glykolsäure $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_3$ reducirt.

Die Oxalsäure ist giftig. Oxalsäure wird in der Kattundruckerei als Aet (bei der Türkischrothfärberei) gebraucht, in der Woll- und Seidenfärberei, zum bleichen u. s. w.

Löslichkeit. 1 Thl. krystallisirte Säure löst sich bei $14,5^\circ$ in 10,46 Thln. (NICHOLS, *J.* 1870, 645). Sie löst sich in 2,5 Thln. kaltem Alkohol, viel leichtem, dabei aber zum Theil in Oxaläther übergehend. 100 Thle. reiner Aether bei 15° 1,266 Thle. Säure. 100 Thle. einer Lösung in Alkohol von 90% halten 100 Thle. und in absolutem Alkohol 19,18 Säure gelöst bei 15° (BOURGOIN, *Bl.* 29). 100 Thle. Wasser lösen an wasserfreier Oxalsäure $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ (ALLUARD, *A.* 133, 292).

| | | | |
|---------------------|-----------|----------------------|------------|
| Bei 0° . . . | 3,6 Thle. | Bei 50° . . . | 32,1 Thle. |
| „ 10° . . . | 5,3 „ | „ 60° . . . | 44,5 „ |
| „ 20° . . . | 10,2 „ | „ 70° . . . | 63,5 „ |
| „ 30° . . . | 15,9 „ | „ 80° . . . | 97,8 „ |
| „ 40° . . . | 22,8 „ | „ 90° . . . | 120,0 „ |

Spec. Gew. der wässrigen Lösung bei $17,5$ (FRANZ, *J. pr.* [2] 5, 301):

| | |
|--------------|---------|
| 5% . . . | 1,0160 |
| 10% . . . | 1,0271. |

Wasserfreie Oxalsäure $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$. Wird in rhombischen Oktaedern erhalten. Behandeln der wasserhaltigen Säure mit conc. Schwefelsäure (REICHARDT, *J.* 186 Auf 1 Thl. Oxalsäure wendet man 12 Thle. H_2SO_4 an (VILLIERS, *Bl.* 33, 415). rasch Wasser an.

Oxalsaure Salze: LENSSEN, SOUCHAY, *A.* 99, 31; 100, 308; 102, 35; 105, 245; — RAMMELSBERG, *J.* 1854, 387; 1855, 463; — SCHABUS, *J.* 1854, 392; — N. Z. 1870, 532. — Die Oxalsäure ist eine kräftige Säure, deren Lösung stark sauer. Beim Erhitzen von trockenem Kochsalz mit krystallisirter Oxalsäure entweicht all Oxalsäure. Aus einer mit Oxalsäure versetzten Lösung von Kochsalz oder Chilisalpeter krystallisirt (saures) Natriumoxalat (DÖBEREINER, *J. pr.* 15, 317). — Verhalten der Oxalate gegen verschiedene Salze: SLATER, *J.* 1856, 445.

Die Oxalsäure bildet neutrale, saure und Doppelsalze. Nur die Salze der Alkalien sind in Wasser löslich. Die neutralen Salze der Alkalien reagiren (Anwendung der Oxalsäure in der Alkalimetrie). Alle übrigen Salze sind unlöslich in Wasser und lösen sich in Mineralsäuren. Sie werden beim Glühen zersetzt; das Salz explodirt hierbei heftig.

$(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$. Lange rhombische Säulen. Spec. Gew. = 1,475 (SCHIFF, *A.* 1). Löslich in 23,69 Thln. Wasser bei 15° (NICHOLS, *J.* 1870, 645). Ammoniakalsalze ($\text{NH}_4\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$) vermindern die Löslichkeit in Wasser (HEINTZ, *J.* 1862, 276). Zerfällt beim Erhitzen in CO , CO_2 , NH_3 , Cyan, Blausäure und Oxamid. — $(\text{NH}_4)\text{HC}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$. Rhombische Krystalle. Spec. Gew. = 1,556 (SCHIFF). Entwickelt beim Erhitzen CO , CO_2 , NH_3 , Blausäure, Oxalsäure und lässt einen Rückstand von Oxaminsäure (BALARD). — $(\text{NH}_4)\text{HC}_2\text{O}_4 \cdot \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$. Triklone Krystalle. Löslich in 39,68 Thln. Wasser von $7,8^\circ$ (N.). — $(\text{NH}_4)\text{HSO}_4 + \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$. **Bildung.** Beim Eintragen von Diammoniumoxalat in conc. Schwefelsäure und nicht allz hoch kochen (MABIGNAC, *J.* 1857, 135). — Monokline Krystalle. Beim Umkrystallisiren aus Wasser scheidet zuerst Oxalsäure an.

Oxalsaures Hydroxylamin $(\text{NH}_3\text{O})_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$. Triklone flache Prismen. Schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol (LOSSEN, *A. Spl.* 6, 232).

Methylaminoxalat $(\text{CH}_3\text{NH}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$. Säulen, leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (SCHMIDT, *A.* 193, 80).

Saures oxalsaures Trimethylamin $\text{N}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$. Rhombische Blättchen (LOSSEN, *J.* 1865, 375).

Oxalsaures Aethylamin $(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$. Monokline Krystalle (L.). — $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$. Rhombische Blättchen (L.). — Oxalsaures Triäthylamin $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$. Rektanguläre Blättchen (L.).

$\text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_4$. Warzen, löslich in 13,1 Thle. Wasser von $19,5^\circ$. Unlöslich in Alkohol. — $\text{LiH} \cdot \text{C}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$. Tafeln, löslich in 14,8 Thln. Wasser bei 10° (RAMMELSBERG); in 1:1 bei 17° (S., L.).

$\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$. Krystallpulver. Löslich in 31,1 Thl. Wasser bei $15,5^\circ$; in 15,8 Thln. Wasser (S., L.); in 31,6 Thln. bei 13° (N.). — $\text{NaH} \cdot \text{C}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$. Kleine, monokline Krystalle (LOSCHMIDT, *J.* 1865, 374), löslich in 60,3 Thln. Wasser von $15,5^\circ$; in 4,7 Thln. Wasser (S., L.); in 67,57 Thln. bei 10° (N.).

$K_2C_2O_4 + H_2O$. Rhombische Säulen. Spec. Gew. = 2,080 (SCHIFF). Löslich in 3,03 Thln. Wasser bei 16° (N.). — $KHC_2O_4 + H_2O$. Monokline Krystalle. — $(KHC_2O_4)_2 + \frac{1}{2}H_2O$. Rhombische Krystalle (MARIIGNAC, J. 1855, 463; RAMMELSBERG; NICHOLS). Löslich in 26,21 Thln. Wasser von 8° (N.). — $KHC_2O_4.C_2H_2O_4 + 2H_2O$. Triklone Krystalle. Spec. Gew. = 1,0047 (SCHIFF). Löslich in 55,25 Thln. Wasser bei 13° (N.). — Sauerkleesalz ist oft $BC_2O_4.C_2H_2O_4 + 2H_2O$ (NICHOLS), meist aber ein Gemenge dieses Salzes mit dem sauren Salze HC_2O_4 (FRANZ).

Spec. Gewicht der Lösungen bei 17,5° (FRANZ, J. pr. 2, 5, 302).

| Procente | $K_2C_2O_4 + H_2O$ | $KHC_2O_4 + H_2O$ | $KHC_2O_4.C_2H_2O_4 + 2H_2O$ |
|----------|--------------------|-------------------|------------------------------|
| 1 % | 1,0047 | 1,0110 | 1,0093 |
| 2 „ | 1,0337 | 1,0271 | — |
| 5 „ | 1,0656 | — | — |
| 10 „ | 1,0977 | — | — |
| 20 „ | 1,1306 | — | — |
| 25 „ | 1,1638 | — | — |

$Rb_2C_2O_4 + H_2O$. Monokline Krystalle (PICCARD, J. 1862, 125; GRANDEAU, J. 1863, 184). $RbHC_2O_4$. Monokline Krystalle. — $RbHC_2O_4.H_2C_2O_4 + 2H_2O$. Spec. Gew. = 2,1246 (bei 18°). Löslich in 47 Thln. Wasser von 21° (STOLBA, J. 1877, 242).

$Be_2C_2O_4 + (NH_4)_2C_2O_4$. Rhombische Krystalle (DEBRAY, J. 1855, 360; 1857, 295). — $C_2O_4 + K_2C_2O_4$. In kaltem Wasser wenig löslich. — $Mg.C_2O_4 + 2H_2O$. Sandiges Pulver; löslich in 1500 Thln. Wasser von 16°, in 1300 Thln. siedendem Wasser (S., L.). — $Mg.C_2O_4 + H_2C_2O_4 + 9H_2O$; — $5Mg.C_2O_4 + 13(NH_4)_2C_2O_4 + 24H_2O$; — $Mg.C_2O_4 + 5(NH_4)_2C_2O_4 + 18H_2O$; — $Mg.C_2O_4 + 7(NH_4)_2C_2O_4 + 8H_2O$. — $Mg.C_2O_4 + K_2C_2O_4 + 6H_2O$ (S., L.).

$Ca.C_2O_4 + H_2O$. Krystallpulver aus monoklinen Tafeln bestehend, unter dem Mikroskop sauererz-ähnliche Tafeln (SCHMID, A. 97, 225). Spec. Gew. = 2,200 (SCHRÖDER, B. 12, 4). Dieses Salz bildet sich stets aus concentrirten oder warmen Lösungen. Beim Fallen verdünnter Lösungen, in der Kälte, erhält man ein Gemenge dieses Salzes mit $CaC_2O_4 + 3H_2O$. Dieses wird rein erhalten durch Auflösen (nicht bis zur Sättigung) von Calciumoxalat in auf 6 erwärmter Salzsäure (spec. Gew. = 1,10) und Stehenlassen in der Kälte. Es krystallisirt in Quadratoctaëdern und ist (von SCHMID) im Saft einiger Cacteen beobachtet worden. — Calciumoxalat ist unlöslich in Wasser, Essigsäure, Chloralkalien und $CaCl_2$, $BaCl_2$. Es löst sich in Oxalsäure, sowie in heißen Lösungen von $MgCl_2$, $ZnCl_2$, indem dabei MgC_2O_4 , ZnC_2O_4 , neben H_2 entstehen. Durch überschüssiges Ammoniumoxalat wird aus diesen Lösungen Calciumoxalat gefällt (S., L., A. 100, 311). (Trennung des Ca von Mg). Das Krystallwasser entweicht erst bei 205°. Höherer Temperatur zerfällt CaC_2O_4 glatt in weisses $CaCO_3$ und CO. Erhitzt man das oxalhaltige Salz sofort auf Rothgluth, so ist der Rückstand von $CaCO_3$ grau. — $Ca.C_2O_4 + H_2O + 7H_2O$. Bildung. Durch Auflösen von 1 Thl. CaC_2O_4 in 15 Thln. warmem HCl (spec. Gew. = 1,14) (FRITZSCHE, J. 1864, 372 u. P. 28, 121). Beim Uebergießen von feuchtem CaO mit conc. $CaCl_2$ -Lösung (RAINEY, J. 1865, 377). Dünne Tafeln oder Blätter. — $3Ca.C_2O_4 + 6HCl + 8H_2O$ (F.). — $2Ca.C_2O_4 + CaCl_2 + 24H_2O$ (S., L., — (?) F.).

$Sr.C_2O_4 + 2\frac{1}{2}H_2O$ (kalt gefällt), — $Sr.C_2O_4 + H_2O$ (heiß gefällt). Löslich in 12000 Thln. Wasser. — $Sr(HC_2O_4)_2 + 2H_2O$ (S., L.). — $Sr.C_2O_4 + SrCl_2 + 6H_2O$; — $3Sr.C_2O_4 + SrCl_2 + 18H_2O$ (RAINEY, J. 1865, 377). — $Ba.C_2O_4 + H_2O$. Löslich in 2590 Thln. kalten und in 10 Thln. heißen Wassers. Bei Siedehitze wird das Salz $BaC_2O_4 + \frac{1}{2}H_2O$ gefällt. Löst sich in conc. heißer Oxalsäurelösung. Aus der Lösung krystallisirt in monoklinen Prismen (SCHMIDT); $Ba(HC_2O_4)_2 + 2H_2O$. Löslich in 392 Thln. Wasser von 17° (S., L.).

$Zn.C_2O_4 + 2H_2O$ (MARCHAND); spec. Gew. des wasserfreien Salzes = 2,582 bei 17,5°; 2,562 bei 24,5° (gegen Wasser von 4°) (CLARKE, B. 12, 1399). — $Zn.C_2O_4 + (NH_4)_2C_2O_4 + 9H_2O$ (KAYSER); — $Zn.C_2O_4 + K_2C_2O_4 + 4H_2O$ (KAYSER). — $Cd.C_2O_4$ (heiß gefällt); spec. Gew. = 3,310 bei 17° (gegen Wasser von 4°) (CLARKE). — $Cd.C_2O_4 + 3H_2O$ (kalt gefällt). Löslich in 13000 Thln. kalten Wassers. — $Cd.C_2O_4 + 4(NH_4)_2C_2O_4 + 7H_2O$ (RAMMELSBERG). — $Cd.C_2O_4 + 6(NH_4)_2C_2O_4 + 9H_2O$; — $Cd.C_2O_4 + 8(NH_4)_2C_2O_4 + 11H_2O$; — $Cd.C_2O_4 + 10(NH_4)_2C_2O_4 + 13H_2O$ (S., L.). — $(Hg_2)C_2O_4$. Ganz unlöslich in siedendem Wasser (S., L.). — $2Hg_2.C_2O_4 + Hg(NO_3)_2$ (GILM, J. 1858, 402). — $Hg.C_2O_4$. Ganz unlöslich in kaltem Wasser. Explodirt heftig durch Stoß und Schlag. Zerfällt bei 162° glatt in CO_2 und $Hg_2.C_2O_4$ (S., L.). — $Hg.C_2O_4 = Hg_2.C_2O_4 + 2CO_2$. — $Hg.C_2O_4 + (NH_4)_2C_2O_4 + 2H_2O$; — $Hg.C_2O_4 + K_2C_2O_4 + 4H_2O$ (S., L.).

$Er_2C_2O_4 + 6H_2O$ (NILSON, B. 13, 1447). — $Yt_2C_2O_4 + 3H_2O$ (BUSSEN, BAHR, A. 137, DELAFONTAINE, H. 5, 167; CLÈVE, HÖEGLUND, H. 18, 294). — $Yt_2C_2O_4 + 4K_2C_2O_4 + 10H_2O$; — $Yt_2(C_2O_4)_3 + K_2C_2O_4 + H_2O$ (CL., H.). — $Ce_2C_2O_4 + 9H_2O$. Löslich in 8175 Thln. Wasser (JOLIN, H. 21, 540; — vgl. ERK, Z. 1871, 111). — $Er_2(C_2O_4)_3 + 3H_2O$ (BAHR, BUSSEN). Löslich in Wasser (CLÈVE, HÖEGLUND). — $Er_2(C_2O_4)_3 + K_2C_2O_4 + H_2O$; — $Er_2(C_2O_4)_3 + K_2C_2O_4 + 12H_2O$ (CL., H.). — $Al_2O_3.2C_2O_3 + (NH_4)_2C_2O_4 + 6H_2O$; — $Al_2O_3.C_2O_3 +$

$3(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$; — $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{C}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$ (LENSSEN, LÖWENTHAL, J. 1862, 276). — $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{C}_2\text{O}_3 + 2\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$; — $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{C}_2\text{O}_3 + 3\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$; — $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{C}_2\text{O}_3 + \text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$; — $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{C}_2\text{O}_3 + 2\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$. — $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{C}_2\text{O}_3 + \text{MgC}_2\text{O}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$; — $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{C}_2\text{O}_3 + 3\text{BaC}_2\text{O}_4 + 9\text{H}_2\text{O}$ (COLLIN, B. 3, 315). — $\text{Jn}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 + 6\text{H}_2\text{O}$ (WINKLER, J. 1867, 266). — TiC_2O_4 (KUHLMANN, A. 126, 76). Löslich in 69,27 Thln. Wasser bei 15° , in 11,07 Thln. bei 100° (CROOKES, J. 1864, 254 u. 256). — $\text{TiH.C}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$. Löslich in 18,73 Thln. Wasser von 15° (CROOKES). — $\text{Ti}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ (?) (WILLM, Z. 1865, 491); — $\text{Ti}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 + (\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$ (STRECKER, A. 135, 212).

$\text{Ti}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 + 12\text{TiO}_2 + 12\text{H}_2\text{O}$ (ROSE; vgl. HERMANN, Z. 1866, 404). — $\text{La}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 + 9\text{H}_2\text{O}$ (CZUDNOWICZ, J. 1860, 128; CLÈVE, B. 21, 202). — $\text{Yb}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 + 10\text{H}_2\text{O}$ (NILSON, A. 12, 1437). — $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ (CHYDENIUS, J. 1863, 197; CLÈVE, B. 21, 122). — $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 + 2\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$ (CLÈVE). — $\text{Sn.C}_2\text{O}_4$ (HAUSMANN, LÖWENTHAL, A. 89, 104); spec. Gew. = 3,558 bei 18° ; = 3,584 bei $23,5^\circ$ (gegen Wasser von 4°) (CLARKE, B. 12, 1399). — $\text{Sn.C}_2\text{O}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$ (H., L.). Kann auch mit $3\text{H}_2\text{O}$ erhalten werden (RAMMELSBERG, J. 1855, 465); — $\text{Sn.C}_2\text{O}_4 + \text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$ (H., L.). Triklone Krystalle (R.). — $68\text{SnO}_2 \cdot \text{C}_2\text{O}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$ (H., L.). — $\text{Pb.C}_2\text{O}_4$. Zerfällt beim Erhitzen in CO , CO_2 , Pb_2O (vgl. MAUMENÉ, B. 11, 194). — $\text{PbC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{PbO}$ (PELOUZE, A. 42, 206). — $\text{PbC}_2\text{O}_4 + \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ (P.); — $\text{PbC}_2\text{O}_4 + 3\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{PbO} + 3\text{H}_2\text{O}$ (P.).

$\text{As.K}_3(\text{C}_2\text{O}_4)_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ (S., L., A. 105, 255). — $\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot (\text{C}_2\text{O}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$ (S., L.; SVENNERGREN, B. 3, 314). — $\text{Sb}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 + (\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 + 10\text{H}_2\text{O}$ (Sv.); — $2\text{Sb}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 + 3(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 + 10\text{H}_2\text{O}$ (Sv.); — $\text{Sb}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{H} + 2(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$ (Sv.); — $\text{Sb}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 + 3(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$ (S., L.). — $\text{Sb}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 + 3\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 9\text{H}_2\text{O}$ (Sv.). Krystallisiert mit $10\text{H}_2\text{O}$ (S., L.). Monokline Krystalle (? RAMMELSBERG, J. 1855, 463). — $\text{Sb}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 + \text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$ (Sv.); — $\text{Sb}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 + 3\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$ (Sv.); hält $12\text{H}_2\text{O}$, von denen es $6\text{H}_2\text{O}$ beim Trocknen verliert (S., L.). — $\text{Sb}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 + \text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$ (Sv.). — $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 + 7\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ (S., L.); — $\text{Bi}(\text{OH})\text{C}_2\text{O}_4 + \frac{1}{4}\text{H}_2\text{O}$ (HEINTZ, A. 111, 205). — $\text{Bi}(\text{NH}_4)(\text{C}_2\text{O}_4)_2 + 7(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 + 12\text{H}_2\text{O}$ (S., L.); — $\text{BiK}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 + \text{H}_2\text{O}$ (Sv.); — $\text{BiK}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 + 3\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 12\text{H}_2\text{O}$ (S., L.); — $\text{BiK}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 + 5\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 12\text{H}_2\text{O}$ (S., L.).

$\text{Cr}(\text{NH}_4)_3(\text{C}_2\text{O}_4)_3 + 3\text{H}_2\text{O}$. Blaue, monokline Blättchen (MITSCHERLICH; RAMMELSBERG); löslich in $1\frac{1}{3}$ Thln. Wasser von 15° (BERLIN); — $\text{Cr}(\text{NH}_4)(\text{C}_2\text{O}_4)_2 + 4\text{H}_2\text{O}$. Rothe Krystalle (BERLIN). — $\text{CrNa}_3(\text{C}_2\text{O}_4)_3 + 4\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Blaue, monokline Tafeln (MITSCHERLICH; RAMMELSBERG; SCHABBS, J. 1854, 393). — $\text{CrK}_3(\text{C}_2\text{O}_4)_3 + 3\text{H}_2\text{O}$. Blaue monokline Säulen (M., B., SCH.); löslich in 5 Thln. Wasser von 15° (B.). Darstellung. Man kocht 19 Thle. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ mit 23 Thln. krystallisiertem neutralem Kaliumoxalat und 55 Thln. krystallis. Oxalsäure (CROFT); — $\text{CrK}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 + 4\text{H}_2\text{O}$. Rothe, monokline Krystalle. Darstellung. Durch Kochen von 19 Thln. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ mit 55 Thln. krystallis. Oxalsäure (CROFT). — $\text{Cr}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 + 3\text{CaC}_2\text{O}_4 + 18\text{H}_2\text{O}$. Rosenrothe Blättchen (BERLIN); krystallisiert mit $36\text{H}_2\text{O}$ in dunkelvioletten Nadeln (RAMMELSBERG, J. 1855, 463). — $\text{Cr}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 + 3\text{SrC}_2\text{O}_4 + 18\text{H}_2\text{O}$ (R.). — $\text{Cr}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 + 3\text{BaC}_2\text{O}_4 + 18\text{H}_2\text{O}$. Dunkelviolette Nadeln, löslich in 30 Thln. kochendem Wasser (REECE). Krystallisiert auch mit $12\text{H}_2\text{O}$ (R.); spec. Gew. = 2,372 bei 27° (CLARKE, KEBLER, B. 14, 36) und mit $7\text{H}_2\text{O}$; spec. Gew. = 2,896 bei 28° (C., K.). — $\text{Di}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 + 10\text{H}_2\text{O}$ (CLÈVE, B. 21, 252). — $\text{UrC}_2\text{O}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$. Grünes Pulver (PELIGOT, A. 43, 275) aus quadratischen Säulen bestehend (SEKKA, A. 122, 115). In Wasser fast unlöslich. — $\text{Ur}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 + 2(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ (RAMMELSBERG). — $(\text{UrO}_2) \cdot \text{C}_2\text{O}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$. Gelbe Krystallkörner (P.); — $(\text{UrO}_2) \cdot \text{C}_2\text{O}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$. Gelbe rhombische Säulen (P.); — $(\text{UrO}_2) \cdot \text{C}_2\text{O}_4 + \text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$. Gelbe, schiefe rhombische Säulen (EBELMEN, A. 43, 296).

$\text{MnC}_2\text{O}_4 + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ (S., L.) Nach GORGEU (J. 1858, 245) krystallisiert das in der Kälte gefällte Salz mit $3\text{H}_2\text{O}$ in rosenrothen, prismatischen Nadeln, während man aus heissen Lösungen farblose Oktaeder mit $2\text{H}_2\text{O}$ erhält. Ueber Schwefelsäure getrocknet hält es $2\text{H}_2\text{O}$ (SCHNEIDER, A. 113, 78). Spec. Gew. (wasserfrei) = 2,422 — 2,457 bei $21,7^\circ$ (gegen Wasser von 4°) (CLARKE, B. 12, 1398). Löslich in 2460 Thln. kaltem Wasser und in 1250 Thln. siedendem Wasser. Hinterlässt beim Glühen im CO_2 -Strome reines MnO (LIEBIG, A. 95, 11). — $\text{MnC}_2\text{O}_4 + \text{NH}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ (S., L.); — $\text{MnC}_2\text{O}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$; — $\text{MnC}_2\text{O}_4 + 2(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$; — $\text{MnC}_2\text{O}_4 + 5(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 + 8\text{H}_2\text{O}$; — $\text{MnC}_2\text{O}_4 + 7(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 + 10\text{H}_2\text{O}$ (S., L.). — $\text{MnC}_2\text{O}_4 + \text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ (S., L.). — $\text{MnK}_3(\text{C}_2\text{O}_4)_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ (? S., L., A. 105, 2).

Eisenoxalate: EDER, VALENTA, M. 1, 763. — $\text{Fe.C}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ (VOGEL, J. 1855, 6). Citronengelbes Pulver, löslich in 4500 Thln. kalten und in 3800 Thln. heissen Wassers (S.). Leicht löslich in einer Lösung von Eisenoxydoxalat. Zerfällt beim Erhitzen bei Luftzutritt in CO , CO_2 und FeO , dem nur wenig Eisen beigemengt ist (LIEBIG). — $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Goldgelbe, kleine Krystalle. Ist im feuchten Zustande sehr unbeständig. Scheidet beim Uebergießen mit Wasser Eisenoxyduloxalat ab (E., V.). — $\text{K}_2\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ (SORRENTINO, LENSSEN). Hält $1\text{H}_2\text{O}$ und bildet kleine, goldgelbe Krystalle. Scheidet beim Uebergießen mit Wasser Eisenoxyduloxalat ab (E., V.). — Das neutrale Eisenoxydoxalat ist in Wasser unlöslich. Beim Erwärmen der Lösung auf 100° wird das Oxyd zum Theil zu Oxydul reducirt.

$- Fe_2C_2O_4 + 2Fe(OH)_3 + 4H_2O$ (bei 100°). Rothbrauner pulveriger Niederschlag. Hinterlässt beim Kochen mit Wasser das gelbbraune, unlösliche Salz $Fe_2C_2O_4 + 18Fe(OH)_3 + (NH_4)_2FeC_2O_4 + 3H_2O$. Monokline Krystalle (RAMMELSBERG; SCHABUS). Löslich in 1,17 Thln. Wasser von 20° (BUSSY). Krystallisiert mit $4H_2O$ in hellgrünen Krystallen. Spec. Gew. $= 1,5785$ bei $17,5^\circ$. 1 Thl. Salz löst sich bei 0° in 2,34 Thln.; bei 17° in 2,10 Thln.; bei 35° in 1,92 Thln.; bei 55° in 0,56 Thln.; bei 100° in 0,29 Thln. Wasser (E., V.). $- Na_2FeC_2O_4 + 4H_2O$. Smaragdgrüne, monokline Krystalle (MITSCHERLICH; RAMMELSBERG; SCHABUS). Löslich in 2 Thln. Wasser von 20° (BUSSY). Hält $5\frac{1}{2}H_2O$; spec. Gew. $= 1,9731$ bei $17,5^\circ$.

Thl. Salz löst sich bei 0° in 3,08 Thln.; bei 17° in 1,69 Thln.; bei 50° in 1,18 Thln.; bei 80° in 0,55 Thln. Wasser (E., V.). $- K_3FeC_2O_4 + 3H_2O$. Smaragdgrüne, monokline Krystalle (RAMMELSBERG; SCHABUS; BUSSY). Spec. Gew. $= 1,4418$ bei $17,5^\circ$. 1 Thl. Salz löst sich bei 0° in 21,37 Thln.; bei 17° in 14,97 Thln.; bei 50° in 2,76 Thln.; bei 100° in 0,85 Thln. Wasser (E., V.). Wird aus der wässrigen Lösung durch Alkohol gefällt. $- K_2FeC_2O_4 + 2H_2O$. Olivenbraun; krystallisiert schwer. 1 Thl. löst sich bei 21° in 1,09 Thln. (EDER, ALSTA.). $- Fe_2(C_2O_4)_3 + 3SrC_2O_4 + 18H_2O$ (REECE). $- Fe_2(C_2O_4)_3 + 3BaC_2O_4 + 7H_2O$ und $- 21H_2O$ (REECE). $- CoC_2O_4 + 2H_2O$. Rosenrothes Pulver; fast unlöslich in Wasser und in Salzsäure. Spec. Gew. (wasserfrei) $= 2,325$ bei 19° (gegen Wasser von 4°) (CLARKE, *B.* 12, 109).

Zerfällt beim Erhitzen in CO_2 und Metall. $- CoC_2O_4 + K_2C_2O_4 + 6H_2O$ (RAMMELSBERG). $- Co(OH)_2C_2O_4 + 5NH_3 + H_2O$ (GIBBS, GENTH, *J.* 1857, 234). $- Co(OH)_2C_2O_4 + H_2SO_4 + 3NH_3$ (G., G.). $- Co_2(C_2O_4)_3 + 12NH_3 + 4H_2O$ (G., G.). $- Co(NO_3)_2(C_2O_4) + H_2O$ (G., G.; BRAUN, *J.* 132, 43). $- NiC_2O_4 + 2H_2O$. Grüner Niederschlag, fast unlöslich in Wasser und in Oxalsäure (DÖBEREINER; SCHNEIDER, *J.* 1859, 213). Spec. Gew. (wasserfrei) $= 2,235$ bei $18,5^\circ$ (gegen Wasser von 4°) (CLARKE). Zerfällt beim Glühen in CO_2 und Nickel.

Löst sich in concentrirtem Ammoniak; aus der blauen Lösung scheidet sich beim Stehen ein weißer Niederschlag ab: $NiC_2O_4 + NH_3 + 3H_2O$ (WINCKELBLECH, *J.* 13, 278). (Trennung des Nickel vom Nickel. LAUGIER, *Rez.* *J.* 1, 53). $- NiC_2O_4 + K_2C_2O_4 + 6H_2O$ (RAMMELSBERG). $- NiC_2O_4 + CoC_2O_4 + 4NH_3 + 4\frac{1}{2}H_2O$ (RAUTENBERG, *J.* 113, 360).

$PdC_2O_4 + (NH_4)_2C_2O_4 + 2H_2O$ und $+ 8H_2O$ (KASE). $- PtC_2O_4 + Na_2C_2O_4 + 4H_2O$. Rotherthe Nadeln (S., L., *J.* 105, 256). $- PtCl_2C_2O_4 + 4NH_3$ (GROS).

$Cu_2C_2O_4 + H_2O$ (bei 100°) (HAUSSMANN, LOWENTHAL, *J.* 89, 108). Hält nur $\frac{1}{2}H_2O$ bei 100° (LÖWE, *J.* 1860, 243). $- CuC_2O_4 + NH_3$ und $CuC_2O_4 + 2NH_3 + H_2O$ (VOGEL).

$Cu_2C_2O_4 + (NH_4)_2C_2O_4 + 2H_2O$ (GRAHAM, *A.* 29, 8). Triklone Krystalle (RAMMELSBERG).

$Cu_2C_2O_4 + Li_2C_2O_4 + 2H_2O$ (TROOST, *J.* 1857, 141). $- CuC_2O_4 + Na_2C_2O_4 + 2H_2O$ (VOGEL).

$CuC_2O_4 + K_2C_2O_4 + 2H_2O$ (VOGEL). Blaue triklone Krystalle. Aus der Lösung scheiden sich später dünne, sechsseitige Prismen des Salzes mit $4H_2O$ aus (V., RAMMELSBERG).

CaC_2O_4 . Krystallinischer Niederschlag. Explodirt heftig bei 140° (WOHLER, *J.* 30, 4).

$CaC_2O_4 + 4NH_3$ (S., L.).

Trimethylsulfoxalat $(S(CH_3)_3)_2C_2O_4 + H_2O$. Hygroskopische Tafeln (BROWN, BAIRIE, *J.* 31, 413).

Verhalten der Oxalsäure gegen Alkohole: CAHOURS, DEMARÇAY, *B.* 27, 510; 486.

Die Oxalsäureester werden durch Zinkalkyle oder ein Gemisch von Zink und Alkyljodür in Ester der Säuren mit O_2 übergeführt. So entsteht aus oxalsaurem Methyl C_2H_5J und Zn und Behandeln des Produktes mit Wasser: Diäthylloxalsäuremylester $C(C_2H_5)_2.OH.CO_2.C_2H_5$. — Beim Behandeln der Oxalester mit wenig Ammoniak entsteht ein Oxaminsäureester, mit überschüssigem Ammoniak erhält man Oxamid.

Oxalester und Alkohollbasen S. 163. Die nichtflüchtigen Oxalester der höheren primären Alkohole zerfallen beim Erhitzen in Alkylen, CO_2 und Ameiseneester (CAHOURS, DEMARÇAY, *B.* 29, 489). $(C_4H_9)_2C_2O_4 = C_2H_6 + CO_2 + C_2H_5.CHO$.

Methylester $(CH_3)_2C_2O_4$. Darstellung. Bei 100° getrocknete Oxalsäure wird in kochendem Holzgeist gelöst und die Lösung dann abgekühlt (EULENMEYER, *J.* 1874, 572). Monokline Tafeln; Schmelzpt.: $50-51^\circ$; Siedep.: $164,2^\circ$ (REGNAULT); spec. Gew. $= 1,1702$ bei 20° (KOPP).

Beim Einleiten von Chlor wird zunächst Tetrachloroxalsäuremethylester $(CHCl_2)_2C_2O_4$ gebildet, ein Oel, das mit Wasser sofort in HCl und Oxalsäure zerfällt (MALAGUTI, *J.* 32, 49). — Behandelt man Oxalsäuremethylester mit Chlor im Sonnenlicht, so resultirt Perchloroxalsäuremethylester $(CCl_3)_2C_2O_4$ (CAHOURS, *J.* 64).

Derselbe krystallisiert in Blättchen, zerfällt beim Durchleiten durch ein auf 300° erhitztes Rohr in CO und $COCl_2$. $(CCl_3)_2C_2O_4 = CO + 3COCl_2$. Alkalien spalten Oxalsäure, CO_2 und HCl . Mit Alkoholen erhält man Oxal- und Chlorameisensäure: $(CCl_3)_2C_2O_4 + 4C_2H_5OH = (C_2H_5)_2C_2O_4 + 2C_2H_5.CHO_2 + 4HCl$.

Methyloxalsäure $(CH_3)_2H.C_2O_4$. Bildung. Das Kaliumsalz bildet sich aus Oxalsäuremethyl und einer Lösung von Kaliummethylat in Holzgeist (SALOMON, *B.* 8, 30). $(C_2H_5)_2C_2O_4 + KHO + CH_3OH = (CH_3)_2K.C_2O_4 + 2C_2H_5OH$. Es krystallisiert in Blättchen.

Aethylester (Oxaläther) $(C_2H_5)_2.C_2O_4$. *Darstellung.* 700 g entwässerte Oxalsäure (= 1 kg krystallisirter Säure) werden mit 750—800 g absoluten Alkohols (oder Alkohol von 97—98%) destillirt, bis die Temperatur auf 110—112° gestiegen ist. Dann gießt man das Destillat zurück, destillirt und fängt das bei 185° Uebergehende (450 g Oxaläther) besonders auf. Das nicht siedende liefert bei der Rektifikation (150 g) Ameisensäureester, neben Alkohol, kohlen- und oxalsaurem Aethyl (LÖWIG, J. 1861, 598; vgl. CAHOURS, DEMARÇAY, *M.* 27, 510). — Man löst entwässerte Oxalsäure in höchstens dem doppelten Gewicht absoluten Alkohols, säugt mit trockner Salzsäure, fällt nach mehrstündigem Stehen mit Wasser, rektificirt den wiederholt gewaschenen und über $CaCl_2$ entwässerten Ester (KEKULÉ, *Lehrbuch* 2, 15). — Man erhitzt langsam in einer Retorte, im Oelbade auf 100°, ein Gemisch von 3 Thln. entwässerter (bei 100°) Oxalsäure und 2 Thln. absoluten Alkohol und leitet dann unter allmählicher Steigerung der Temperatur auf 125—130° den Dampf von 2 Thln. absoluten Alkohol auf den Boden der Retorte (FITTIG, *Grundriss der org. Chemie*, 10. Aufl., S. 198). — Siedep.: 186,1° (cor.); spec. Gew. = 1,0815 bei 18,2° (KOPP). Siedep.: 184° bei 740,8 mm; spec. Gew. = 1,0793 bei 20° (gegen Wasser von 4°) (BRÜHL, A. 203, 27). Wird durch heißes Wasser rasch gespalten. — Natriumamalgam erzeugt Desoxalsäureester $C_3H_5(C_2H_5)_2O_4$. Vermischt man den Oxaläther mit dem dreifachen Gewichte absoluten Alkohols, so erhält man mit Natriumamalgam Glykolsäure und Weinsäure (EGHIS, J. 1871, 542; DEBUS, A. 166, 100). — Eine Lösung von Kaliummetholat in Holzgeist zerlegt den Oxaläther in Weingeist und methyloxalsaures Kalium (SALOMON). Mit wenig alkoholischem Aetzkali wird äthyloxalsaures Kalium gebildet. Natrium zerlegt den Ester in CO und Kohlenätherester (ETTLING), neben etwas oxalsaurem und ameisensaurem Natrium und complicirten Säuren (LÖWIG, WEIDMANN). Ebenso wirkt Natriumalkoholat (GEUTHER, Z. 1868, 650) und zwar vermag 1 Mol. trocknes Natriumalkoholat bis zu 4 Mol. Oxaläther und 1 Mol. trocknes Kaliumalkoholat über 6 Mol. Oxaläther zu zerlegen (DITTMAR, CRANSTON, 1870, 4). — Beim Erwärmen von Oxaläther mit Cyanamid entsteht Formomelamin $C_3H_5(CHO)N_2$.

Perchloroxalester $(C_2Cl_5)_2.C_2O_4$. *Darstellung.* Chlor wird bei 100° und im Sonnenlichte durch Oxaläther geleitet (MALAGUTI, A. 37, 66; J. pr. 37, 430). — Vierseitige Tafeln. Schmilzt nicht ganz unzersetzt bei 144°. Zerfällt beim Destilliren nach der Gleichung $(C_2Cl_5)_2.C_2O_4 = CO + CO.Cl_2 + 2CCl_3.COCl$. Beim Kochen mit Kalilauge tritt Spaltung in oxalsaures und trichloressigsäures Kalium ein. Letzteres zerfällt dann weiter in Chloroform, Ameisensäure, HCl und CO_2 . Mit Weingeist zersetzt sich Perchloroxalester unter Erhitzung: I. $2(C_2Cl_5)_2.C_2O_4 + 3C_2H_5.OH = 3C_2H_5Cl + HCl + 2C_2Cl_3O_2H + C_2Cl_5$ (Chloroxäthid) u. II. $(C_2Cl_5)_2.C_2O_4 + 2C_2H_5.OH = (C_2Cl_5)H.C_2O_4 + C_2Cl_3O_2H + 2C_2H_5Cl$. Giebt man Wasser zum Gemisch, so fällt Chloroxäthid mit wenig Oxaläther nieder, während Pentachloräthyloxalsäure, Trichloressigsäure u. s. w. gelöst bleiben. — Ammoniak spaltet den Perchloroxalester in Pentachloroxamäthan (und Trichloracetamid?) $(C_2Cl_5)_2.C_2O_4 + 4NH_3 = C_2Cl_5.C_2O_3(NH_2) + C_2Cl_3O.NH_2 + 2NH_4Cl$.

$(C_2H_5)_2.C_2O_4 + SnCl_4$ (LEWY, J. pr. 37, 480). Nadeln. Wird durch Wasser gespalten. $(C_2H_5)_2.C_2O_4 + TiCl_4$ und $+ 2TiCl_4$ (DEMARÇAY, J. 1873, 516).

Aethyloxalsäure $(C_2H_5)HC_2O_4$. *Bildung.* Oxaläther giebt mit 1 Mol. in absolutem Alkohol gelösten Aetzkalis einen Niederschlag von $K.(C_2H_5).C_2O_4$ (MITSCHELER, P. 33, 332). — Die freie Säure ist sehr unbeständig; sie zerfällt mit Wasser sofort in Alkohol und Oxalsäure. Vermuthlich beruht auf ihrer Bildung und Zersetzung das Auftreten von Ameisensäureester bei der Destillation von Oxalsäure mit Weingeist. $C_2H_5.C_2O_4 + C_2H_5.OH = C_2H_5.H.C_2O_4 + H_2O$ und $C_2H_5.H.C_2O_4 = C_2H_5.CHO_2 + CO_2$.

$K.C_2H_5.C_2O_4$. Schuppen, leicht löslich in Wasser, kaum löslich in absolutem Alkohol. Zerfällt beim Glühen in Oxaläther und Alkohol (HENRY, B. 5, 953).

Chlorid der Aethyloxalsäure $(C_2H_5)O.C_2O_3.Cl$. *Darstellung.* Aus dem Kaliumsalz und $POCl_3$ (HENRY, B. 4, 599). — Siedep.: 140°; spec. Gew. = 1,2160 bei 16°. Besitzt alle Eigenschaften eines Säurechlorides.

Perchloräthyloxalsäure $(C_2Cl_5)H.C_2O_4$. *Bildung.* Bei der Zersetzung von Perchloroxalester mit Weingeist. Durch Lösen von Pentachloroxamäthan in kaltem, wässrigem Ammoniak und Verdunsten im Vacuum erhält man reines perchloräthyloxalsaures Ammoniak (MALAGUTI, A. 37, 73). — Sehr zerfließliche Nadeln.

$NH_4.(C_2Cl_5.C_2O_4)$. Zerfließliche Krystalle. — Das Natriumsalz löst sich in absolutem Alkohol.

Anhydrid der Perchloräthyloxalsäure (Chloroxäthid) $C_4Cl_{10}O_2 = (C_2Cl_5)_2.O.C_2O_2.(C_2Cl_5O)$. *Bildung.* Aus Perchloroxalester und Weingeist (MALAGUTI, A. 37, 73). — Oel; spec. Gew. = 1,3485 bei 16,5°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Löst sich in kalten wässrigen Alkalien, dabei in perchloräthyloxalsaures Ammoniak übergehend. Bildet mit Ammoniak Chloroxäthamid.

äthylester $(CH_3)_2(C_2H_5)C_2O_4$. *Bildung.* Bei der Destillation von $(CH_3)_2(C_2H_5)K.C_2O_4$ (CHANCELL, J. 1850, 469). — Siedep.: $160-170^\circ$; spec. Gew. = 1,018 bei 14° .

alpropylester $(C_3H_7)_2C_2O_4$. Siedep.: $200-211^\circ$; spec. Gew. = 1,018 bei 14° (CAHOIRS, B. 21, 77). — Unterwirft man ein Gemenge von Propyl- und Isopropyl mit trockner Oxalsäure der Destillation, so wird fast ausschließlich normales alat gebildet (CAHOIRS, DEMARÇAY, B. 9, 1610).

tylester $(C_4H_9)_2C_2O_4$. Siedep.: $224-226^\circ$; spec. Gew. = 1,002 bei 14° (CAHOIRS, B. 21, 358).

ylester $(C_5H_{11})_2C_2O_4$ (BALARD, A. ch. [3] 12, 309). Beim Erhitzen von äthylester mit (1 Mol.) Fuselöl auf $220-250^\circ$ entstehen oxalsaures Isoamyl, Aethylisoamyl, CO, CO_2 , Aether $(C_2H_5)_2O$ und Weingeist (FRIEDEL, CRAFTS, B. 11, 26). — Siedep.: 265° ; spec. Gew. = 0,968 bei 11° (DELFFS, J. 1854, 26).

ylloxalsäure $(C_5H_{11}).H.C_2O_4$ (BALARD).

$C_5H_{11}.C_2O_4 + 2H_2O$. Rektanguläre Blätter, löslich in Wasser. — $Ag.C_5H_{11}O_4$. Blätter, wenig löslich.

ster $(C_5H_9)_2C_2O_4$. *Darstellung.* Silberoxalat wird mit trockenem Aether und Wasser zerlegt (CAHOIRS, HOFMANN, A. 102, 288). — Siedep.: $206-207^\circ$ bei 754 mm; spec. Gew. = 1,055 bei $15,5^\circ$ (D. KERULÉ, RINNE, B. 6, 387).

ureester der Glykole existiren nicht. Methylenjodür und Silberoxalat zerfallen in AgJ , Trioxymethylen, CO und CO_2 (BUTLEROW, A. 111, 248). — Jodür und $Ag_2C_2O_4$ geben AgJ , C_2H_4 und CO_2 (GOLOWKINSKY, A. 111, 252). wirken $C_2H_5.Br$ und $C_3H_7.Br$ (KARETSNIKOW, Z. 9, 117). $C_3H_7.Br + Ag_2C_2O_4 = AgBr + C_3H_8 + 2CO_2$. — Verhalten der Oxalsäure gegen mehratomige Alkohole. A. ch. [4] 29, 367 und 30, 447.

anhydrid und Chlorid der Oxalsäure existiren nicht. PCl_5 und PCl_3 wirken auf oxalsaures Ammoniak einfach wasserentziehend (HURTZIG, GEUTHER, A. 111, 170). $I_2O_5 + 2H_2O = PH_3O_3 + 3HCl + CO + CO_2$. — Chloracetyl und Kaliumoxalat zerfallen nach der Gleichung: $K_2C_2O_4 + 2C_2H_3O.Cl = 2KCl + (C_2H_3O)_2O + CO$ (EINTZ, J. 1859, 279).

der Oxalsäure (Oxamid) $C_2O_4.(NH_2)_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Oxalat (DUMAS). Beim Stehen einer mit Aldehyd versetzten wässrigen Cyanhydratlösung (WURTZ, A. 113, 246). Bei der Oxydation von Blutlaugensalz mit Salpetersäure (DUMAS, J. 1849, 293). Aus Blausäure und Wasserstoffsuperoxydlösung (ATTFIELD, B. 11, 26). Aus Cyankalium, Braunstein und Schwefelsäure (ATTFIELD). $2CNH + 2H_2O = C_2O_4.(NH_2)_2$. — Krystallpulver. Spec. Gew. = 1,667 (SCHRÖDER, B. 12, 1611). Beim Erhitzen mit absolutem Alkohol auf 210° werden grössere (monokline) Krystalle erhalten (GEUTHER, A. 109, 72). Löslich in 10000 in Wasser, etwas leichter in heissem. Löst sich in Ammoniak und Chloroform (GEUTHER) leichter als in Wasser. Beim Erhitzen sublimirt es theilweise; Theil zerfällt in Cyan und Wasser. Feste Alkalien sind in der Kälte ohne Wirkung, beim Erhitzen tritt Spaltung in NH_3 und Oxalsäure ein. Beim Kochen mit Ammoniak geht alles Oxamid in oxaminsaures Ammoniak über (TOUSSAINT). Verhalten des Oxamids gegen Ameisensäure und Essigsäureanhydrid: SCHEITZ, MARSH, Z. 1858, 301.

oxamid $C_2O_4.N_2H_2Zn$. *Bildung.* Eine Verbindung von Zinkoxamid mit Zinkäthyl oder Zinkäthyl und Oxamid bei 100° (FRANKLAND, J. 1857, 419). — $C_2O_4.N_2H_2Hg$. Beim Kochen von Oxamid mit HgO (DESSAIGNES, A. 82, 233). Unlösliches Pulver. $H_2 + 5CuO$ (SCHEITZ, MARSH, GEUTHER).

oxamid $C_2H_4N_2O_4 = NH_2.C_2O_4.NH_2$. *Bildung.* Aus Methyloxamid $H_2O.C_2O_4.N(CH_3)H$ und Ammoniak (WALLACH, A. 184, 70). — Mikroskopisch kleine Nadeln. Schmilzt und sublimirt bei $227-229^\circ$.

äthylloxamid $C_4H_8N_2O_4 = C_2O_4.[N(CH_2)_2H]$. *Bildung.* Aus Oxaläther und Ammoniak (WURTZ, A. ch. [3] 30, 443). Aus Methyloxamidäthan und Methylamin (WALLACH, A. 184, 70). — Nadeln. Schmelzp.: $209-210^\circ$. Leicht löslich in heissem Wasser. Spec. Gew. = 1,207 bei 4° (SCHRÖDER, B. 12, 1611).

oxalmethylin $C_4H_2ClN_2 = \begin{matrix} C : N : CH_2 \\ | \\ (Cl : N(CH_3)_2) \end{matrix}$. *Bildung.* Aus Dimethyloxamid $C_4H_8N_2O_4$ und PCl_5 (WALLACH, BÖHRINGER, A. 184, 50). — Nadeln. Schmelzp.: $209-210^\circ$. Leicht löslich in heissem Wasser. Spec. Gew. = 1,207 bei 4° (SCHRÖDER, B. 12, 1611). — *Darstellung.* Man zerlegt Phosphorylchlorid durch Destillation im Vacuum bei 100° , löst den Rückstand in

kaltem Wasser, übersättigt mit Kali und schüttelt mit CHCl_3 aus. — Flüssig. Siedep.: bis 205° . In jedem Verhältniss mit Wasser mischbar. Reagirt stark alkalisch.

$\text{C}_4\text{H}_5\text{ClN}_2\cdot\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$. Große schiefwinklige Prismen, in Wasser und Alkohol unlöslich. — $(\text{C}_4\text{H}_5\text{ClN}_2\cdot\text{HCl})_2\cdot\text{PtCl}_4$. — $\text{C}_4\text{H}_5\text{ClN}_2\cdot\text{NHO}_3 + \text{AgNO}_3$ (?). — $\text{C}_4\text{H}_5\text{ClN}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ Alkohol nicht besonders löslich. — $\text{C}_4\text{H}_5\text{ClN}_2\cdot\text{CH}_3\text{J}$. Nadeln.

Aethyloxamid $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2 = \text{NH}_2\cdot\text{C}_2\text{O}_2\cdot\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{H}$. *Bildung*. Aus Aethyläthan und Ammoniak (WALLACH, A. 184, 65). Beim Einleiten von Aethylamin eine kalt gesättigte alkoholische Lösung von Oxamäthan (W.). — Gallertförmig biegsamen Nadeln bestehende Masse. Schmelzp.: $202\text{--}203^\circ$. Sublimirt. Leicht in heißem Wasser.

Diäthyloxamid $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2 = \text{C}_2\text{O}_2\cdot[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{H}]_2$. *a*) Symmetrisches (WÜLLNER, B. 76, 334). — *Darstellung*. Man versetzt eine starke wässrige Aethylaminlösung, unter Umrührung mit reinem Oxaläther (WALLACH, A. 184, 33). — Nadeln. Spec. Gew. = bei 4° (SCHRÖDER, B. 12, 1611).

β) Unsymmetrisches $\text{NH}_2\cdot\text{C}_2\text{O}_2\cdot\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$. *Bildung*. Aus Diäthyloxamidester und Ammoniak (HOFMANN, J. 1861, 506). — Löslicher in Wasser als die symmetrische Verbindung.

Oxaläthylin $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_2$. *Darstellung*. Durch Behandeln von Chloroxaläthylin mit wasserstoffsäure und Phosphor (WALLACH, STRICKER, B. 13, 511). — Stark narkotische Flüssigkeit; Siedep.: $212\text{--}213^\circ$; spec. Gew. = 0,982. Mit Wasser in jedem Verhältniss mischbar. Starke Base; fällt Metalloxyde. Absorbirt energisch Brom. Wirkt auf den Organismus wie Atropin (SCHULZ, B. 13, 2353).

$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_2\cdot\text{HCl}$. Zerfließlich. — $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_2\cdot\text{HCl})_2\cdot\text{ZnCl}_2$. Prismen. Schmelzp.: 159° . Leicht löslich in Wasser. — $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_2\cdot\text{HCl})_2\cdot\text{PtCl}_4$. Rothgelbe Krystalle; löslich in heißem Wasser. — $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_2)_2\cdot\text{AgNO}_3$. Krystallinischer Niederschlag. Löslich in heißem Wasser und in Alkohol (WALLACH, SCHULZE, B. 13, 515).

Verbindung mit Jodmethyl $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_2\cdot\text{CH}_3\text{J}$. Oxaläthylin verbindet sich explosiv mit Jodmethyl (WALLACH, SCHULZE). — Krystalle, sehr leicht löslich in Wasser und in Alkohol. Wird aus der wässrigen Lösung durch Natron unverändert als schwer erstarrendes Oel erhalten. — $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_2\cdot\text{CH}_3\text{J}_3$. Dunkle, grünschillernde Nadeln.

Chloroxaläthylin $\text{C}_6\text{H}_9\text{ClN}_2 = \text{CN}:\text{C}_2\text{H}_4:\text{CCl}:\text{N}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ (?). *Bildung*. Aus Diäthyloxamid und PCl_5 (WALLACH); hierbei entsteht zunächst das Chlorid $\text{CCl}_2\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$, das

schon bei schwachem Erwärmen in HCl und salzsaures Chloroxaläthylin zerfällt (WALLACH; PIRATH, B. 12, 1064). — Siedep.: $217\text{--}218^\circ$; spec. Gew. = 1,1420 bei 15° . Stark narkotisch. In kaltem Wasser leichter löslich als in heißem. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Ligroin. — Beim Glühen des Chlorzinkdoppelsalzes entsteht Pyrrol (?) (WALLACH, SCHULZE, B. 13, 515).

$\text{C}_6\text{H}_9\text{ClN}_2\cdot\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$. Nadeln. Das wasserfreie Salz destillirt unzersetzt. — $(\text{C}_6\text{H}_9\text{ClN}_2\cdot\text{HCl})_2\cdot\text{ZnCl}_2$. Ungemein löslich (WALLACH, SCHULZE, B. 13, 515). — $\text{C}_6\text{H}_9\text{ClN}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_9\text{ClN}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$. — $(\text{C}_6\text{H}_9\text{ClN}_2\cdot\text{HCl})_2\cdot\text{PtCl}_4$. — $\text{C}_6\text{H}_9\text{ClN}_2\cdot\text{HJ} + \text{H}_2\text{O}$. Große Nadeln (WALLACH, STRICKER, B. 13, 512). — $(\text{C}_6\text{H}_9\text{ClN}_2)_2 + \text{AgNO}_3$. Nadeln. — Saures Oxaläthylin $\text{C}_6\text{H}_9\text{ClN}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_4$. Nadeln (aus Alkohol). — $\text{C}_6\text{H}_9\text{ClN}_2\cdot\text{CH}_3\text{J}$. Nadeln. Wird von Kali erst bei anhaltendem Kochen angegriffen, wobei Aethylamin entweicht. Mit Sauerstoff entsteht eine starke Base. — $\text{C}_6\text{H}_9\text{ClN}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$. — $\text{C}_6\text{H}_9\text{ClN}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}\cdot\text{Br}_2$. — $\text{C}_6\text{H}_9\text{ClN}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$.

Isochloroxaläthylin (?). Bei der Destillation von Chloroxaläthylin über Aetzkali entsteht eine kleine Menge einer höher siedenden Base, die in Ligroin unlöslich ist. Wie es scheint, geht sie durch Behandeln mit Säuren wieder in gewöhnliches Chloroxaläthylin über (WALLACH, STRICKER).

Chlorbromoxaläthylin $\text{C}_6\text{H}_8\text{ClBrN}_2$ (WALLACH, OPPENHEIM, B. 10, 1193). *Bildung*. Giebt man Brom zu einer Lösung von Chloroxaläthylin in Chloroform, so krystallisiren beim freiwilligen Verdunsten zunächst feine, rothe Nadeln $\text{C}_6\text{H}_8\text{ClBrN}_2$. (Schmelzp.: $112\text{--}113,5^\circ$). Aus der Mutterlauge erhält man große, hochrothe, symmetrische Krystalle $\text{C}_6\text{H}_8\text{ClBrN}_2\cdot\text{Br}_2$ (Schmelzp.: $132\text{--}133^\circ$). Beide Arten von Krystallen sind unlöslich in kaltem Wasser, löslich in Alkohol, CS_2 , CHCl_3 . Beim Kochen in Wasser entweicht aus beiden Brom, und auf Zusatz von Kali erhält man das freie bromoxaläthylin, $\text{C}_6\text{H}_8\text{ClBrN}_2$, als ein im Exsiccator allmählich erstarrendes Oel, das sich sehr wenig in Wasser löst. Wird von Kali schwer angegriffen. Zersetzt sich vollständig bei der Destillation.

$(ClBrN_2.HCl)_2.PtCl_4. = 2C_6H_5ClBrN_2 + AgNO_3$. Prismen (aus verdünntem Alkohol), er löslich in Wasser, leicht in Alkohol (charakteristisch).

aläthylin $C_{12}H_{18}N_4$. *Bildung*. Man lässt Natrium bei gewöhnlicher Temperatur eine Lösung von Chloroxaläthylin in Ligroin einwirken (WALLACH, OPPENHEIM, $C_6H_5ClN_2 + 2Na = C_{12}H_{18}N_4 + 2NaCl$. — Oel; siedet über 300° . — $C_{12}H_{18}N_4.PtCl_4$. Amorpher, sehr schwer löslicher Niederschlag.

oxaläthylin. Aus Diäthylloxamid und PBr_3 entstehen Krystalle $C_4Br_4I_4(?)$, welche mit Ammoniak wieder Diäthylloxamid erzeugen. Beim Erhitzen sie HBr , und man erhält das feste, schwer destillirbare Bromoxaläthylin (WALLACH, B. 9, 1213).

yläthyloxamid $C_8H_{16}N_2O_2 = N(CH_2CH_3)C_2O_2N(CH_2CH_3)$. *Bildung*. Aus Methylamin und Aethylamin oder aus Aethylloxamäthan und Methylamin (WALLACH, A. 70). — Schmelzp.: $155-157^\circ$. Sublimirt leicht. In heißem Wasser leichter in kaltem.

roxalmethyläthylin $C_8H_{17}ClN_2$. *Bildung*. Aus Methyläthyloxamid und PCl_5 (H). — Siedep.: $212-213^\circ$.

$7N_2.HCl$. Krystallirt, wasserhaltig, in Prismen. — $(C_8H_{17}ClN_2.HCl)_2.PtCl_4. = C_8H_{17}ClN_2.CH_3I + AgNO_3$. — $C_8H_{17}ClN_2.CH_3I$.

opyloxamid $C_4H_{16}N_2O_2 = C_2O_2(NH.C_3H_7)_2$. Schmelzp.: 162° (WALLACH, B. 13, 516).

roxalpropylin $C_8H_{19}ClN_2$. Siedep.: 235° . Riecht stark narkotisch. In Wasser löslich (WALLACH, SCHULZE).

$7ClN_2.HCl_2.PtCl_4$. Derbe gelbe Krystalle.

amyloxamid $C_{11}H_{24}N_2O_2 = C_2O_2(NH.C_5H_{11})_2$. Schmelzp.: $128-129^\circ$ (WALLACH, SCHULZE).

roxalamylin $C_{11}H_{25}ClN_2$. Flüssig. Siedep.: $265-270^\circ$. Mit Wasserdämpfen fast unlöslich in Wasser (WALLACH, SCHULZE).

ylloxamid $C_4H_{17}N_2O_2 = C_2O_2(NH.C_3H_7)_2$. Blättchen. Schmelzp.: 154° . Siedet teilweise Zersetzung bei 274° . Löslich in heißem Wasser (WALLACH, STRICKER, 3).

abromid $C_2O_2(NH.C_3H_7.Br)_2$. Unlöslich in Chloroform und den meisten Löseln. Lässt sich aus heißem Eisessig umkrystallisiren. Zersetzt sich oberhalb zu schmelzen.

roxalallylin $C_8H_{11}ClN_2$ (WALLACH, STRICKER).

ylldimethylhydrazin $C_6H_{14}N_4O = C_2O_2[NH.N(CH_3)_2]_2$. *Bildung*. Aus Oxalldimethylhydrazin (RENOUF, B. 13, 2172). Blättchen. Schmelzp.: 220° . Löslich in Wasser und Alkohol.

ylldiäthylhydrazin $C_2O_2(C_2H_5.N_2H_5)_2$. (S. 173.)

ylldiäthylnitrosohydrazin $C_2O_2(C_2H_5.N_2H.NO)_2$. (S. 173.)

ylenoxamid $C_2O_2.N_2H_4(C_2H_5)_2$ scheidet sich aus beim Mischen von concentrirtem Aethylendiamin mit Oxaläther (HOFMANN, B. 5, 247). Die davon Flüssigkeit hält Aethylenoxaminsäureäthylester $N_2.C_2H_5.H_2(C_2O_2.OCC_2H_5)_2$. — ist amorph, in Wasser und Alkohol so gut wie unlöslich. — Der Aminsäurerester in Schuppen und löst sich in Alkohol und Wasser.

ylldendioxamid $C_6H_{16}N_4O_4 = (C_2O_2.N_2H_5)_2.C_2H_4$. *Bildung*. Beim Einleiten in rohen Aldehyd (BERTHELOT, PEAN, A. 128, 338). $4CN + C_2H_4O + 3H_2O = N_4O_4$. — Pulvriger Niederschlag (vergl. SCHIFF, A. 151, 211).

oxaminsäure $NH_2.C_2O_2.OH$. *Bildung*. Beim Erhitzen von saurem Ammoniumoxalat (ALARD, A. 42, 196). Beim Kochen von Oxamid mit Ammoniak bildet sich oxaminsäure Ammoniak (TOUSSAINT, A. 120, 237). Dasselbe Salz erhält man beim Einleiten von saurem Ammoniakgas in eine kalte alkoholische Lösung von Oxaläther (COPPET, 65). — Oxaminsäure entsteht, neben CO_2 und Oxalsäure, bei der Oxydation von Oxamid mit $KMnO_4$ (ENGEL, J. 1874, 847). — *Darstellung*. Man kocht Oxamid mit überschüssigem Ammoniak, bis beim Erkalten kein Oxamid mehr ausfällt, sondern Drusen des Ammoniumoxalates auftreten. Dann wird die gesättigte Lösung des Ammoniumoxalates eingedampft, HCl übersättigt und nach 12stündigem Stehen in der Kälte die freie Oxaminsäure abfiltrirt (TOUSSAINT). — Krystallpulver, löslich in 71 Thln. Wasser bei 14° ; in 58 Thln. bei 17° . Fast unlöslich in absolutem Alkohol. Schmilzt bei 173° unter Zersetzung. Verkohlt beim Kochen mit Wasser ziemlich rasch in saures Ammoniumoxalat.

Salze: ENGSTRÖM, *J.* 1856, 453; BACALOGGIO, *J.* 1860, 244. — $\text{NH}_4\text{C}_2\text{H}_2\text{NO}_3$, kline Krystalle (SENARMONT, *J.* 1857, 296). In kaltem Wasser und Alkohol sehr löslich (COPPET). Krystallisiert bei niedriger Temperatur mit $1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ in Körnern (E.). $\text{C}_2\text{H}_2\text{NO}_3 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ (E.). — $\text{K.C}_2\text{H}_2\text{NO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ (E.). — $\text{Mg.}(\text{C}_2\text{H}_2\text{NO}_3)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$. Lösl. 54,7 Thln. Wasser von 14° und in 4,98 Thln. siedenden Wassers (E.). — $\text{Ca}(\text{C}_2\text{H}_2\text{NO}_3)_2 + 4\text{H}_2\text{O}$. Löst sich (wasserfrei) in 638 Thln. Wasser von 13° und in 24,6 Thln. siedenden (E.). — $\text{Ba}(\text{C}_2\text{H}_2\text{NO}_3)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$. Löslich (wasserfrei) in 537 Thln. Wasser von 13° 25,6 Thln. bei 100° . — $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_2\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$ (BCL.). — $\text{Ph}(\text{OH})(\text{C}_2\text{H}_2\text{NO}_3)$. Unlöslich (BCL.). — $\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_2\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$ (BCL.). — $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_2\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$ (BCL.). — $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_2\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$ (BCL.). — $\text{Ag.C}_2\text{H}_2\text{NO}_3$. Nadeln (BALARD).

Methylester (Oxamethylan) $\text{C}_3\text{H}_5\text{NO}_3 = \text{CH}_3\text{C}_2\text{H}_4\text{NO}_3$. *Bildung.* Beileiten von Ammoniakgas in geschmolzenes oxalsaures Methyl (DUMAS, PELIGOT, 46). — Würfel.

Aethylester (Oxamäthan) $\text{C}_4\text{H}_7\text{NO}_3 = \text{C}_2\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_4\text{NO}_3$. *Bildung.* Aus Aether und NH_3 -Gas (DUMAS, BOULLAY). Aus oxalsaurem Methyl und alkoh. NH_3 (WEDDIGE, *J. pr.* [2] 12, 434). — *Darstellung.* Eine Lösung von (1 Mol.) C in 2—3 Vol. Alkohol wird bei 0° mit (1 Mol.) alkoholischen Ammoniaks ganz allmählich versetzt. Man reinigt durch Umkrystallisiren aus Alkohol (WEDDIGE, *J. pr.* [2] 10, Rhombische Blättchen. Schmilzt bei $114\text{--}115^\circ$ (WALLACH). Giebt beim Erhitzen P_2O_5 (oder PCl_5) Cyanameisensäureester $\text{CN.CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$.

Oxamäthanchlorid (Dichlorglycinester) $\text{C}_4\text{H}_7\text{Cl}_2\text{NO}_3 = \text{NH}_2\text{CCl}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$. *Bildung.* Aus gleichen Molekülen Oxamäthan und PCl_5 (WALLACH, *A.* 184, 8). Versetzen mit 2 Vol. Ligroin wird das gebildete POCl_3 aufgelöst. — Sehr unbeständige Krystalle, die fortwährend HCl verlieren und in $\text{NH}:\text{CCl.CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ übergehen. In Wasser zerfallen sie heftig in HCl und Oxamäthan. Beim Erhitzen tritt Spaltung in HCl und Cyanameisensäureester ein. — Alkohole (und Phenole) erzeugen Oxamäthanchloridester der angewandten Alkohole. $\text{NH}_2\text{CCl}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 + \text{C}_4\text{H}_9\text{OH} = \text{HCl} + \text{NH}:\text{C}(\text{OC}_4\text{H}_9)\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ $\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 + \text{C}_4\text{H}_9(\text{OH}) = \text{NH}:\text{C}(\text{OC}_4\text{H}_9)\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 + 2\text{HCl} = \text{C}_2\text{H}_5\text{Cl} + \text{HCl}$ $\text{C}(\text{OC}_4\text{H}_9)\text{CO}_2\text{H} (= \text{NH}_2\text{CO}_2\text{C}_4\text{H}_9)$ (WALLACH, LIEBMANN, *B.* 13, 506). — Bei der Darstellung des $\text{CCl}_2\text{NH.POCl}_2$ (WALLACH) zum Entfernen des POCl_3 benutzte Ligroin von der Darstellung des Dichlorglycinesters an der Luft stehen, so krystallisiren dicke Prismen von $\text{CCl}_2\text{NH.CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$. Dieselben schmelzen bei $128\text{--}130^\circ$, lösen sich leicht in Aether und CHCl_3 , sehr leicht in Ligroin, sehr leicht in NH_3 und Alkalien. Die Lösung in Wasser oder Aether giebt nicht sofort Phosphorsäure-Reaktion. Die Krystalle können unzersetzt aus Aether umkrystallisirt werden. Beim Erhitzen zerfallen sie in HCl , POCl_3 und Cyanameisensäureester.

Oxaminsäureperchloräthylester (Chloroxaminäthan) $\text{C}_4\text{H}_7\text{Cl}_3\text{NO}_3 = \text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_3$. *Bildung.* Trockner Perchloroxalsäureester wird mit Ammoniakgas versetzt und das Produkt mit Aether ausgezogen (MALAGUTI, *A.* 37, 69; 56, 284). — Rhombische Blätter. Schmelzp.: 134° . Leicht löslich in kochendem Wasser, in kaltem. Löst sich in einigen Tagen völlig in Ammoniak zu perchloräthyl-oxaminsäureester. Ammoniak $(\text{C}_2\text{Cl}_3)\text{NH}_4\text{C}_2\text{O}_4$.

Propylester $\text{C}_5\text{H}_9\text{NO}_3 = \text{C}_3\text{H}_7\text{C}_2\text{H}_4\text{NO}_3$ (CAHOUS, *Bl.* 21, 77).

Isobutylester $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}_3 = \text{C}_4\text{H}_9\text{C}_2\text{H}_4\text{NO}_3$ (CAHOUS, *Bl.* 21, 358). Schmilzt bei 90° (WALLACH, LIEBMANN, 13, 507).

Isoamylester $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{NO}_3 = \text{C}_5\text{H}_{11}\text{C}_2\text{H}_4\text{NO}_3$ (BALARD, *A.* 52, 314). Schmilzt bei 93° (WALLACH, LIEBMANN).

Allylester $\text{C}_5\text{H}_7\text{NO}_3 = \text{C}_3\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_4\text{NO}_3$ (CAHOUS, HOFMANN, *A.* 102, 295).

Methyloxaminsäure $\text{C}_3\text{H}_5\text{NO}_3 = \text{NH}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{O}_3\text{OH}$. *Bildung.* Beim Erhitzen von saurem oxalsaurem Methylamin (WÜRTZ, *A. ch.* [3] 30, 443). — *Darstellung.* Zerlegt den Methyloxaminsäureäthylester durch Kochen mit Kalkmilch (WALLACH, *A.* 184, 8). — Schmelzp.: 140° . Verflüchtigt sich mit Wasserdämpfen. — $\text{Ca}(\text{C}_2\text{H}_4\text{NO}_3)_2$. Krystallisiert aus heißen Lösungen wasserfrei in Nadeln, aus kalten Lösungen erhält man Tafeln oder Blätter mit $3\text{H}_2\text{O}$.

Aethylester $\text{C}_2\text{H}_5\text{C}_3\text{H}_4\text{NO}_3$. *Darstellung.* Aus Oxaläther und (1 Mol.) alkoh. Methylamin (WALLACH). — Flüssig; Siedep.: $242\text{--}243^\circ$. Mit Wasser und Alkohol mischbar.

Dimethyloxaminsäureäthylester $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{NO}_3 = \text{N}(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{O}_3\text{OC}_2\text{H}_5$. *Bildung.* Aus Oxaläther und Dimethylamin (HOFMANN, *J.* 1862, 329). — Siedep.: $240\text{--}241^\circ$.

oxaminsäure $C_6H_7NO_3 = NH(C_2H_5).C_2O_3.OH$. *Bildung.* Beim Erhitzen oxalsaurem Aethylamin (WÜRTZ, *A. ch.* [3] 30, 443). — Aus Oxaläther und (HEINTZ, *A.* 127, 43). — *Darstellung.* Man zerlegt den Aethyloxaminsäureäthylschütteln mit Kalkmilch, übersättigt mit Salzsäure und schüttelt mit Aether aus (l. 184, 58). — Sechseckige Tafeln. Schmelzp.: 120° . Sublimirt leicht. Löst in Wasser, Alkohol und Aether. Entwickelt mit conc. Kali schon in der Kälte. Wird durch Kochen mit NH_3 nicht zersetzt (H.) — $Ca(C_4H_6NO_3)_2 + 2H_2O$. 1 Thle. Wasser lösen bei $17,5^\circ$ 3,17 Thle. des krystallisirten Salzes. Fast unlöslich in Alkohol. — $Ba(C_4H_6NO_3)_2 + H_2O$. —

ester (Aethyloxamäthan) $C_8H_{11}NO_3 = C_2H_5.C_4H_6NO_3$. *Darstellung.* Aus 1 Mol. conc. alkoholischem Aethylamin (WALLACH). — Flüssig. Siedep.: Mit Wasser, Alkohol u. s. w. mischbar. Zerfällt beim Erwärmen mit Wasser in Alkohol und Aethyloxaminsäure.

oxamäthanchlorid $C_2H_5O.CO.CCl_2.N(C_2H_5)H$. *Bildung.* Man gießt Aethyl- zu unter Ligroin befindlichem PCl_5 (WALLACH, *A.* 184, 76). — Nadeln oder Blättchen. Schmilzt etwas über 50° ; beim Erhitzen auf $100-105^\circ$ entweichen C_2H_5Cl . Mit Wasser regenerirt das Chlorid Aethyloxamäthan; mit NH_3 erhält man Oxamid.

oxaminsäure $C_6H_{11}NO_3 = N(C_2H_5)_2.C_2O_3.OH$. *Bildung.* Aus Oxaläther und Aethylamin (HOFMANN, *J.* 1861, 495; HEINTZ, *A.* 127, 52). — Schiefe rhombische Tafeln. Wasser und Alkohol leicht löslich. Schmilzt etwas über 80° . Löst sich in kochendem Alkohol (HEINTZ). — $Ca(C_4H_6NO_3)_2 + 2H_2O$. Warzige Drusen leichter löslich in Wasser als das Ca-Salz der Oxaminsäure.

ester $C_2H_5.C_4H_{10}NO_3$. Siedep.: 260° (HOFMANN); $250-254^\circ$ (HOFMANN, *B.* 3, 779).

oxaminsäure $C_4H_7NO_3 = NH(C_2H_5O).C_2O_3.OH$. *Bildung.* Der Aethyl- oxamäthan aus Aethyloxalsäurechlorid und Acetamid (OSSIKOVSKY, BARBAGLIA, *B.* 5, 104). — Nadeln. Schmelzp.: 54° . Leicht löslich in Alkohol und Aether. — Zerfällt mit Kali in Weingeist, Oxalsäure, Essigsäure und NH_3 (KRETZSCHMAR, *B.* 8, 104).

oxaminsäure-Aethylester $C_8H_{11}NO_3 = NH(C_2O_3.OC_2H_5)_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Aethyloxalsäurechlorid $Cl.C_2O_3.OC_2H_5$ mit Oxamäthan im Rohr, auf 130° (KRETZSCHMAR, *J. pr.* [2] 9, 295). — Feine Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 67° . Sehr leicht zerfällt mit alkoholischem Ammoniak sofort Oxamid; alkoholisches Kali erzeugt oxalsaures Kalium.

hydroxamsäure $C_2H_4N_2O_4 = C_2O_3.(NH[OH])_2$. *Bildung.* Das Hydroxyl- aminsalz $C_2H_4N_2O_4$ entsteht beim Aufkochen einer alkoholischen Hydroxylamin- lösung mit Oxaläther (H. LOSSEN, *A.* 150, 314). — Die freie Säure, aus dem Oxamid mit HCl abgeschieden, krystallisirt aus Wasser in mikroskopischen Nadeln. Schmilzt bei 105° . Sehr schwer löslich in kaltem Wasser. Wird beim Kochen nicht zersetzt. Heiße Salzsäure spaltet in Oxalsäure und Hydroxylamin. — Die Säure, doch liefern die Alkalien nur einbasische Salze. Die Salze sind in Wasser unlöslich und explodiren heftig bei $130-180^\circ$.

$H_4N_2O_4$. Blättchen. — $Na.C_2H_3N_2O_4$. — $K.C_2H_3N_2O_4$. — $Ca.C_2H_3N_2O_4$. Krystall- in Wasser unlöslich. — $Ba.C_2H_3N_2O_4$. — $Zn.C_2H_3N_2O_4$. — $Ag_2.C_2H_3N_2O_4$. — Oxamäthan-Oxalohydroxamsäure, die löslicher ist, scheint bei Anwendung von Oxaläther zu entstehen (LOSSEN).

oxamäthylester $C_8H_{12}N_2O_3 = NH:C(OC_2H_5).C(OC_2H_5):NH$. *Bildung.* Die Oxamäthan-Verbindung des Esters schlägt sich nieder (gemengt mit Salmiak und Oxamid) aus einer Lösung von Cyan in mit Salzsäure nicht völlig gesättigten absoluten Alkohol. $C_2N_2 + 2HCl = C_2H_4N_2O_3.2HCl$. Der Niederschlag wird abfiltrirt, durch Aether von der Verbindung ausgezogen und die ätherische Lösung mit festem Kali getrocknet (INNER, KLEIN, *B.* 11, 1481). — Lange dicke Prismen. Schmelzp.: 25° .

Oxamidnitril = Cyan (s. d.).

oxamäthan der Thioxalsäure. Thioxamid (Sulfoxamid) $C_2H_4N_2SO = NH_2.CO$. *Bildung.* Aus Thioxaminsäureäthylester und alkoholischem Ammoniak (KRETZSCHMAR, *J. pr.* [2] 9, 137). — Kleine citronengelbe Nadeln (aus Alkohol). Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem Alkohol, sehr wenig in kaltem. Wird durch Ammoniak zersetzt.

Methylthioxamid $C_3H_6N_2SO = NH(CH_3).CO.CS.NH_2$. *Bildung.* Aus Thioxsäureester und alkoholischem Methylamin (WEDDIGE). — Gelbe Prismen.

Aethylthioxamid $C_4H_8N_2SO = NH(C_2H_5).CO.CS.NH_2$. — Kleine gelbe Nadeln

Thiodiäthyloxamid $C_6H_{12}N_2S_2 = \begin{matrix} CS.NH(C_2H_5) \\ CS.NH(C_2H_5) \end{matrix}$. *Bildung.* Beim Einleiten

trockenem Schwefelwasserstoff in eine Benzollösung des Chlorids $\begin{matrix} CCl_3.NH.C_2H_5 \\ CCl_3.NH.C_2H_5 \end{matrix}$ Diäthyloxamid und PCl_5 S. 476) (WALLACH, PIRATH, B. 12, 1064). — Große Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 54° .

Thioxaminsäure (Sulfoxaminsäure). $C_2H_3NSO_2 = NH_2.CS.CO_2H$. *Bildung.* Trockner H_2S wird in Cyanameisensäureester geleitet, die Flüssigkeit mit einigen Tropfen alkoholischen Ammoniaks versetzt und wieder mit H_2S gesättigt. Die Flüssigkeit verdunstet zu einem Brei von Thioxaminsäureester (WEDDIGE, J. pr. [2] 9, 133). $CN.CO_2.C_2H_5 + H_2S = CSNH_2.CO_2.C_2H_5$. Aus dem Ester lässt sich durch conc. Kali das Kaliumsalz darstellen. Die freie Thioxaminsäure ist aber nicht existenzfähig: beim Versetzen des Kaliumsalzes mit Säure wird sofort Schwefel gefällt.

$K.C_2H_3NSO_2$. Lange Nadeln. Leicht löslich in Wasser, die Lösung zersetzt sich beim Verdunsten. Unlöslich in absolutem Alkohol. — Die übrigen Salze sind meist unlösliche Niederschläge.

Methylester $CH_3.C_2H_3NSO_2$. Hellgelbe Nadeln. Löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Schmelzp.: 86° (WEDDIGE, J. pr. [2] 10, 200).

Aethylester $C_2H_5.C_2H_3NSO_2$ (WEDDIGE, J. pr. [2] 9, 133). Citronengelbe Prismen. Schmelzp.: 63° . Leicht löslich in kochendem Wasser und noch leichter in Alkohol und Aether. Zerfällt beim Kochen mit Alkohol und Bleioxydhydrat in H_2S und Cyanameisensäure-Ester. Bei anhaltendem Kochen mit Wasser wird Schwefel abgeschieden. — Behandeln einer ätherischen Lösung mit Jodmethyl entsteht eine krystallinische Substanz $C_4H_7NSO_2.CH_3J$ (?). — Chlorameisensäureester erzeugt bei 100° Oxamäthan. $CS.NH.C_2H_5 + ClCO_2.C_2H_5 = NH_2.CO.CO_2.C_2H_5 + C_2H_5Cl + CSO$ (?). — Alkoholisches Ammoniak (oder Alkoholbasen) spaltet in Weingeist und Thioxamid (resp. substituierte Thioxamide). Beim Zusammenreiben mit conc. Kalilauge geht thioxaminsaures Kalium in Lösung.

Isobutylester $C_4H_9.C_2H_3NSO_2$. Lange, citronengelbe Nadeln oder Prismen. Schmelzp.: 58° (WEDDIGE, J. pr. [2] 10, 201).

Die Verbindungen des Cyans mit Schwefelwasserstoff können als Ammoniumderivate der geschwefelten Oxalsäure betrachtet werden. 1 Mol. Cyan verbindet sich mit 1 Mol. (GAY-LUSSAC, A. ch. [2] 95, 136) und mit 2 Mol. Schwefelwasserstoff (WÖLCKEL, A. 38, 319).

Flaveanwasserstoff $(C_2N)_2.H_2S = CN.CS.NH_2$. *Darstellung.* Man leitet Schwefelwasserstoffgas und überschüssiges Cyangas in einen Kolben, dessen Wände mit Wasser benetzt sind. Die gebildeten Krystalle werden durch Aether ausgezogen.

Gelbe Nadeln, löslich in Wasser und Alkohol, sehr leicht in Aether. Sehr beständig. — Zerfällt mit verdünntem Kali in Oxalsäure, NH_3 und H_2S , mit concentrirtem in K_2S , KCN und KCNS. Giebt mit Silberlösung sofort Ag_2S und Cyansilber (VÖLCKEL, A. 38, 319). Die entsprechende Sauerstoffverbindung $CN.CO.NH_2$ ist das Cyanameisensäureamid (S. 282).

Rubeanwasserstoff $(CN)_2.2H_2S = NH_2.CS.CS.NH_2$ (Dithioxamid). *Darstellung.* Man leitet gleichzeitig Cyangas und überschüssigen Schwefelwasserstoff in Alkohol. Die gebildeten Krystalle werden aus Alkohol umkrystallisiert.

Kleine gelbrothe, glänzende Krystalle. Löst sich sehr schwer in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Löst sich leicht in verd. Kalilauge. Verhält sich gegen verd. Kalilauge und Silberlösung wie Flaveanwasserstoff. Verdünnte kochende Salzsäure spaltet in Oxalsäure, NH_3 und H_2S .

Natriumsalz: WALLACH, B. 13, 528. — $Pb.(C_2S_2N_2H_2)$. Pomeranzengelber Niederschlag. Scheidet mit kochendem Wasser PbS ab. Kalilauge zerlegt sofort in PbS , NH_3 und KCN.

Aldehyde der Oxalsäure. 1. **Glyoxal** $C_2H_2O_2 = CHO.CHO$. *Bildung.* Aus der Oxydation von Weingeist (DEBUS, A. 102, 20), Glykol (?) (DEBUS, A. 110, 323), von rohem Aldehyd (LIUBAWIN, Z. 7, 219) mit Salpetersäure. — *Darstellung.* In einen Cylinder von $\frac{1}{4}$ Liter Inhalt werden mittelst eines Trichterrohres, das bis auf den Boden reicht, schichtenweise 160 cem käuflicher (50 proc.) Aldehyd, 20 cem Wasser und 64 cem Salpetersäure (spec. Gew. = 1,37), der man vorher 2—5 cem rauchende Salpetersäure zugemischt hat, gegeben. Nach 5—8 Tagen dampft man die homogen gewordene, farblose Lösung an einem Wasserbade ein und fällt mit conc. Natriumdisulfitlösung (LIUBAWIN, B. 10, 1366).

als freie Glyoxal wird durch Zerlegen seiner Baryumdisulfitverbindung mit Schwefel erhalten. Es ist amorph zerfließlich. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther. Wird von verdünnter Salpetersäure zu Glyoxylsäure, von concentrirter zu Oxaloxysäure oxydirt. Reducirt ammoniakalische Silberlösung mit Spiegelbildung. Geht mit NH_3 schon in der Kälte, in Glykolsäure über. $C_2H_2O_2 + H_2O = C_2H_4O_3$. Verbindet sich leicht mit Ammoniak und Disulfiten. — Glyoxal polymerisirt sich leicht: beim Erhitzen zu Oxaloxysäure auf 150° oder mit Wasser auf $140-160^\circ$. Mit Cyankaliumlösung, in der Kälte, zu kohligen, unlöslichen Körpern. PCl_5 erzeugt einen farblosen, amorphen Körper, löslich in Weingeist, aber nicht in Wasser löslich (L.). —

$NH_4HSO_3 + C_2H_2O_2 = 2NaHSO_3 + C_2H_2O_2 + H_2O$. Kleine Krystalle, leicht löslich in Wasser, nicht in Alkohol. Beim Behandeln mit Soda tritt totale Zerlegung ein (DEBUS). — $H_2S + C_2H_2O_2 + 2\frac{1}{2}H_2O$. Darstellung. Man mischt conc. Lösungen des Natriumdisulfit mit $BaCl_2$ und lässt stehen. — Krystallkrusten, sehr schwer löslich in kaltem, ziemlich leicht in kochendem Wasser, dabei aber zum Theil sich zersetzend in $BaSO_4$, SO_2 und Glyoxal. Wirkung auf Glyoxal. Eine sehr verdünnte Glyoxallösung färbt sich beim Erhitzen mit Cyankalium dunkelroth und scheidet, beim Stehen, einen schwarzen Niederschlag aus, wobei die Lösung braun wird. Ueberschüssige Säuren verhindern die Reaktion (LIUBAWIN).

Hexaglyoxalhydrat $C_{12}H_{14}O_{13} = 6C_2H_2O_2 + H_2O$. Bildung. Beim Einleiten von NH_3 in eine Lösung von Glyoxal in Eisessig (SCHIFF, A. 172, 1). — Pulver, unlöslich in Wasser und allen gewöhnlichen Lösungsmitteln, in der Kälte. Wenig löslich in dem Alkohol. Geht bei anhaltendem Kochen mit Wasser in Glykolsäure über. Kochen mit Essigsäureanhydrid bildet sich Acetylhexaglyoxalhydrat $C_{12}H_{18}O_{13}$, ein amorpher, unlöslicher Körper, der beim Kochen mit Alkalien Essigsäure abgibt. — Hexaglyoxalhydrat und Chlorbenzoyl liefern Benzoylhexaglyoxalhydrat $C_{12}H_{18}O_{13}$, ebenfalls amorph und unlöslich.

Glyoxalacetal $C_{10}H_{12}O_4 = CH(OC_2H_5)_2CH(OC_2H_5)_2$. Bildung. Aus Dichloracetalatriumalkoholat (PINNER, B. 5, 151). — Siedep. gegen 180° . In Wasser unlöslich. Durch starke Säuren völlig zerstört.

Ammoniakderivate des Glyoxals. Syrupdickes Glyoxal (das eingedampfte Rohmaterial) der Einwirkung von Salpetersäure auf Aldehyd) verbindet sich lebhaft mit conc. Ammoniak. Man kühlt ab und fügt NH_3 hinzu, bis die Masse danach riecht. Hierbei scheidet sich Glykosin $C_6H_8N_4 (= 3C_2H_2O_2 + 4NH_3 - 6H_2O)$ ab, das man abfiltrirt. Das Filtrat hält Ammoniak, Glykolsäure und Ameisensäure. Man kocht, zur Vertreibung des Ammoniaks, mit Kalkmilch, filtrirt, dampft zum dicken Syrup ein und fällt mit Alkohol. Das alkoholische Filtrat wird erst im Wasserbade, dann über freiem Feuer abgedampft. Das über 250° Siedende ist Glyoxalin $C_3H_4N_2$. ($2C_2H_2O_2 + 2NH_3 = C_3H_4N_2 + CH_2O_2$ [Ameisensäure]) (DEBUS, A. 107, 199; LIUBAWIN, Z. 7, 254; WYSS, Z. 143; 10, 1365).

Glykosin $C_6H_8N_4$. Dasselbe fällt (s. o.) braungelb aus. Man löst es in HCl , entfernt die Thierkohle und fällt mit NH_3 (DEBUS). — Krystallpulver, fast unlöslich in Wasser. Sublimirt, ohne zu schmelzen, in Nadeln. Löst sich leicht in Säuren und auch in verdünnter Natronlauge.

Glykosin-salzsäure Salz bildet grosse Krystalle. — $C_6H_8N_4 \cdot 2HCl + PtCl_4$. Gelbes Krystallpulver, schwer löslich in Wasser. — $C_6H_8N_4 + AgNO_3$ (WYSS).

Glyoxalin $C_3H_4N_2 = N \begin{smallmatrix} \diagup CH \\ \diagdown CH:CH:NH \end{smallmatrix}$ (WYSS). Dicke Prismen. Schmelzp.: $88-89^\circ$.

275° . Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Reagirt stark alkalisch. In reinem Zustande nicht zerfließlich. Dampfdichte = 2,35 (ber. = 2,26). Wird von Salpetersäure nicht angegriffen. Chamäleonlösung erzeugt Ameisensäure. Chloracetyl und Essigsäureanhydrid wirken nicht ein. Wasserstoffadditionen (mit Natriumamalgam u. s. w.) gehen nicht vor. Beim Behandeln des schwefelsauren Salzes mit Kaliumnitrit bildet sich ein stickstoffhaltiger Nitrosokörper.

Glyoxalin-salzsäure und schwefelsäure Salz sind zerfließlich. — $(C_3H_4N_2 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$. Dicke Prismen, leicht löslich in heißem Wasser, schwer in kaltem. — Oxalat $C_3H_4N_2 \cdot C_2O_4$.

Prismen. 100 Thle. Wasser lösen bei 19° 2,06 Thle. Salz (L.). Siedendes Wasser löst noch mehr. — $C_3H_4N_2 \cdot AgNO_3$. Weißer, amorpher Niederschlag. Unlöslich in kaltem Wasser. Beim Behandeln mit Alkyljodüren nur wenig substituirte Glyoxaline, sondern hauptsächlich unersetzliche, unlösliche, weiche Masse.

Bromglyoxalin C_3HBrN_2 . Bildung. Beim Bromiren einer wässrigen Glyoxalin-Lösung (WYSS, B. 10, 1370). — Nadeln, in kaltem Wasser so gut wie unlöslich, löslich in verdünnter Natronlauge.

in CS_2 , Aether, Benzol. In dem wässrigen Filtrat vom gelben Oel befinden sich hauptsächlich Thio glykolsäure $C_2H_4SO_2$ und daneben Thiodiglykolsäure $C_4H_6SO_4$. (BÖTTINGER, J. 198, 211).

Anhydrid der Glyoxylsäure (oder Polyglyoxylsäure?) $C_2H_2O_3$ (?). *Bildung.* beim Erhitzen von bromglykolsaurem Silber mit Aether im zugeschmolzenen Rohr oder in bromglykolsaurem Natrium auf $120-130^\circ$ (PERKIN, DUFFAN). $C_2H_2BrAgO_3 = C_2H_2O_3 + AgBr$. — Amorph, unlöslich in Aether, löslich in siedendem Wasser, dabei in Glyoxylsäure übergehend. Ebenso beim Uebergießen mit Ammoniak.

Diäthylglyoxylsäure $C_6H_{12}O_4 = (CH_3OC_2H_5)_2CO_2H$. *Bildung.* Aus Perchloräthylen und Natriumalkoholat entsteht bei $100-120^\circ$ diäthylglyoxylsaures Natrium, indem zunächst Dichloressigsäureäthylester $CHCl_2CO_2C_2H_5$ gebildet wird, welcher durch überschüssiges Natriumalkoholat in Diäthylglyoxylat übergeht (GETTHER, FISCHER, J. 1864, 16). Beim Erhitzen von Glyoxylsäure mit absol. Alkohol auf 120° bildet sich Diäthylglyoxylsäureäthylester (PERKIN, B. 8, 188). Derselbe Ester entsteht beim Einleiten von Salzsäuregas in eine Lösung von wasserfreier Blausäure in absolutem Alkohol. PINNER, KLEIN, B. 11, 1475. $2CNH + 4C_2H_5O + 4HCl = C_6H_{12}O_4 + 2NH_4Cl + 2C_2H_5Cl$. — *Darstellung des Natriumsalzes:* Man löst 10 Thle. Na in 90 Thln. absol. Alkohol, gießt allmählich 18 Thle. Dichloressigsäure hinzu, kocht eine Stunde lang im Wasserbade und destillirt im Alkohol im Wasserstoffström ab. Den Rückstand löst man in H_2O , säuert mit HCl an, filtrirt, neutralisirt das Filtrat mit Soda, verdampft zur Trockne und zieht mit kochendem, absol. Alkohol aus. SCHREIBER, Z. 1870, 167. Die freie Säure ist ölig, leicht zersetzbar. Zerfällt beim Kochen mit Salzsäure in Alkohol und Glyoxylsäure. Die Salze sind schwer löslich. $BaC_6H_{12}O_4$. Amorph, zerfließlich. $AgC_6H_{12}O_4$. In Wasser ziemlich leicht löslich, zersetzt sich fast vollständig beim Kochen mit Wasser. PINNER, KLEIN.

Äthylester $C_4H_8C_6H_{12}O_4$. *Darstellung.* Aus dem Natriumsalz und C_2H_5J bei $100-130^\circ$ (SCHREIBER). — Siedep.: $199,2^\circ$ (corr.); spec. Gew. = 0,994 bei 18° .

Amid $CH_3OC_2H_5CO_2NH_2$. *Bildung.* Aus dem Ester, conc. NH_3 und absol. Alkohol in der Kälte (SCHREIBER). — Tafeln. Schmelzp.: $76,5-81-82^\circ$ (PINNER, KLEIN). Schmilzt bei etwas über 100° unzersetzt in Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Isobutylglyoxylsäure $C_{10}H_{20}O_4 = CH_3OC_4H_9CO_2H$. *Bildung.* Der Isobutylester dieser Säure entsteht beim Einleiten von Salzsäuregas in eine Lösung von wasserfreier Blausäure in Isobutylalkohol. (PINNER, KLEIN, B. 11, 1478). $2CNH + 3C_4H_9O + H_2O = C_{10}H_{20}O_4 + 2NH_3$.

$AgC_{10}H_{20}O_4$. Kleine Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser.

Isobutylester $C_4H_8C_{10}H_{20}O_4$. Oel. Siedep.: $250-252^\circ$.

Amid $C_{10}H_{20}O_4NH_2$. *Bildung.* Aus dem Isobutylester und alkoholischem Ammoniak bei 100° . — Krystallinisch. Schmelzp.: $42-45^\circ$.

Amidoglyoxylsäure $C_2H_4NO_4$. *Bildung.* Beim Fallen einer alkoholischen Glyoxylsäurelösung mit alkoholischem Ammoniak. (BÖTTINGER, J. 198, 217). Der Niederschlag besteht aus dem Ammoniaksalz, welches beim Kochen mit Wasser CO_2 und H_2 abgibt. Es entsteht dabei eine syrupöse Amidosäure. Das Kalksalz dieser Amidoglyoxylsäure giebt beim Glühen mit Natronkalk Pyrrol. — $CaC_2H_4NO_4$. Unlöslich in kaltem Wasser. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser, dabei die Ammoniakverbindung des Äthylglyoxylates (S. 482) liefernd (?). — Das alkoholische Filtrat von der Darstellung der Amidoglyoxylsauren Ammoniak scheidet beim Stehen an der Luft einen rothen Niederschlag ab, als braunes Pulver, ab. Derselbe löst sich schwer in Alkohol, leichter in Wasser, leicht in verd. Salzsäure zur scharlachrothen Flüssigkeit.

Säuren $C_4H_4O_4$.

Malonsäure $CH_2(CO_2H)_2$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Äpfelsäure (DESCHAMPS, A. 107, 251) oder von roher Fleischmilchsäure (DOSTOS, Z. 1866, 449) mit K_2O_2 ; bei der Oxydation von Allylen oder Propylen mit kalter $KMnO_4$ -Lösung (STHELOT, A. Spl. 5, 97); beim Kochen von Barbitursäure mit Kali (BALYER, A. 144, 145); beim Kochen von Cyanessigsäure mit Alkalien oder Salzsäure (KORBER, A. 131, 132; H. MÜLLER, A. 131, 352). Aus 3-Dichlorakrylsäureester und Silberoxyd bei 125° (ALLACH, HUNAU, A. 193, 25). $CCl_3CHClCO_2C_2H_5 + Ag_2O + H_2O = CO_2HCHClCO_2C_2H_5 + AgCl$. Beim Kochen von Mucobromsäure $C_4H_4Br_2O_4$ mit Baryt. (S. 15). — *Darstellung.* Man kocht Chloressigsäureester oder Bromessigsäureester (FRASCHMONT, B. 7, 216) mit dem Cyankalium und Alkohol von $65-70^\circ$ 1-4 Stunden lang im Wasserbade. Den Alkohol abdestillirt, der Rückstand mit verd. Salzsäure übersättigt und im Wasser

fast zur Trockne verdunstet. Man zieht die Cyanessigsäure mit Aether aus und zerlegt d durch allmähliches Uebergießen mit rauchender HCl bei 100°. Die gebildete Malonsäure mit Aether ausgeschüttelt (PETRIEW, *Ж.* 10, 64). — Man löst 100 g Chloressigsäure in H₂O, neutralisirt mit 75 g Kaliumcarbonat, giebt 75 g festes Cyankalium (von 98%) hinzu erwärmt im Wasserbade. Nach beendeter Reaktion fügt man das doppelte Volum conc. säure hinzu, sättigt die Flüssigkeit mit Salzsäuregas und verdunstet die vom KCl und abgegossene Flüssigkeit im Wasserbade. Den Rückstand zieht man mit Aether aus (BOU *Bl.* 33, 574). — CONRAD (*A.* 204, 125) verfährt ebenso, nur zerlegt er die gebildete Cyansäure nicht durch HCl, sondern giebt zur Lösung 100 g KOH und kocht, so lange NE weicht. Dann wird mit HCl neutralisirt, mit CaCl₂ heiß gefällt und der Niederschlag die theoretische Menge Oxalsäure zerlegt. Die Lösung der freien Säure wird zur Trockne dunstet und der Rückstand mit Aether ausgezogen. (Vrgl. GRIMAU, TCHERNIAK, *Bl.* 31 MILLER, *J. pr.* [2] 19, 326). — Blättchen (trikline Tafeln). Schmilzt bei 132° (HEN *A.* 139, 132) und zerfällt in höherer Temperatur glatt in CO₂ und Essigsäure. Erhitzen von Malonsäure mit Brom und Wasser auf 100° entstehen Tribromessigsäure, CO₂, HBr und Bromoform. (BOURGOIN, *Bl.* 34, 216). Sehr leicht löslich in W, löslich in Alkohol und Aether. Kaliummalonat entwickelt bei der Elektrolyse in Wasserstoff und Kohlensäure (MILLER; vgl. BOURGOIN, *Bl.* 33, 417). Die Salze sind schwer löslich in Wasser, ausgenommen die Alkalisalze.

Salze: FINKELSTEIN, *A.* 133, 338. — Na.HC₃H₂O₄ + 1/2 H₂O. — Na₂.C₃H₂O₄ + H₂O (*M. Bl.* 29, 532). — KH.C₃H₂O₄ + 1/2 H₂O. — K₂.C₃H₂O₄ + 2 H₂O. Monokline (?) Krystalle. (M — Mg.C₃H₂O₄ krystallisirt mit 1/2, 1 und 2 H₂O. — Ca.C₃H₂O₄ + 1 3/4 H₂O. Fast unlöslich in kaltem Wasser. — Ba.C₃H₂O₄ + 2 H₂O. Flockiger Niederschlag. Krystallisirt aus heißem in warzenförmig gruppirten Nadeln. Verliert bei 100° 1 Mol H₂O, das andere Mol. Krystal entweicht nicht bei 150° (charakt.). (PINNER, BISCHOFF, *A.* 179, 84). — Zn.C₃H₂O₄ + 2 H₂O. — Cd.C₃H₂O₄. — Pb.C₃H₂O₄. Niederschlag, löslich in Essigsäure. — Mn.C₃H₂O₄ + 2 H₂O. — Co.C₃H₂O₄ + 2 H₂O. — Ni.C₃H₂O₄ + 2 H₂O. — Cu.C₃H₂O₄ + 3 3/4 H₂O; — Cu.C₃H₂O₄ + C Ag₂.C₃H₂O₄. Krystallinischer Niederschlag, wird durch Kochen mit Wasser nicht verändert.

Methylester (CH₃)₂.C₃H₂O₄. Siedep.: 175—180°. Spec. Gew. = 1,135 bei 15° (OSTERLAND, *B.* 7, 1286).

Aethylester (C₂H₅)₂.C₃H₂O₄. *Darstellung.* 150 g Calciummalonat werden mit absoluten Alkohols übergossen und die Lösung mit Salzsäuregas gesättigt. Nach dem D und nochmaligem Sättigen mit HCl verdunstet man den meisten Alkohol auf dem Wasserbade, neutralisirt den Rückstand annähernd mit Na₂CO₃ und fällt mit Wasser. (CONRAD, *B.* 126). Ebenso verfährt VENABLE (*B.* 13, 1651) unter Anwendung von Kaliummalonat.

Flüssig. Siedep.: 195° (FINKELSTEIN). Spec. Gew. = 1,068 bei 18° (gegen 1 von 15°) (CONRAD). — Zerfällt beim Erhitzen mit Wasser auf 150° in CO₂ und Essigsäureester. (HJELT, *B.* 13, 1949). — Im Malonsäureester können 2 Atome Wasser durch Natrium vertreten werden (ganz wie im Acetessigäther) (CONRAD).

Aethylmalonsäure (C₂H₅).H.C₃H₂O₄. *Bildung.* Malonsäureester wird mit KHO in alkoholischer Lösung zerlegt (HOFF, *B.* 7, 1572). — Beim Behandeln des Kaliumsalzes mit PCl₅ entsteht das Aethylmalonsäurechlorid C₂H₅.C₃H₂O₄.Cl, ein 170—180° siedende Flüssigkeit (HOFF).

Amid C₃H₂O₄.(NH₂)₂. Nadeln, löslich in Wasser, unlöslich in absol. Alkohol (OSTERLAND). Schmelzp.: 170°. (HOFF, *J.* 1875, 528).

Diäthylmalonamid C₃H₂O₄.(NH.C₂H₅)₂. Durchsichtige, sechseckige Tafeln. Schmelzp.: 149° (WALLACH, KAMENSKI, *B.* 14, 170).

Chlormalonsäureäthylester C₇H₁₁ClO₄ = CHCl(CO₂.C₂H₅)₂. *Bildung.* Bei Behandlung von Malonsäureester mit Chlor. (CONRAD, BISCHOFF, *B.* 13, 600).

Flüssig. Siedep.: 221—222°. Spec. Gew. = 1,185 bei 20° (gegen Wasser vor). Liefert beim Verseifen mit Kalilauge Tartronsäure C₃H₄O₆.

Monobrommalonsäure C₃H₃BrO₄. Beim Bromiren einer wässrigen (oder ätherischen) Malonsäurelösung entstehen CO₂ und Tribromessigsäure, neben Dibromessigsäure. Trägg gepulverte Malonsäure in eine Lösung von Brom in CHCl₃ ein, so entsteht sofort Dibrommalonsäure. Um die Monobromsäure zu erhalten wird Dibrommalonsäure, in wässriger Lösung, mit Natriumamalgam behandelt, wobei aber viel Malonsäure entsteht (PETRIEW, *Ж.* 10, 65). — Zerfließliche kleine Nadeln. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Zersetzt sich beim Digeriren mit Silberoxyd in AgBr und Tartronsäure C₃H₄O₆.

Das Baryumsalz krystallisirt in vierseitigen Tafeln. Es zersetzt sich beim Kochen in Wasser. — Ag₂.C₃HBrO₄. Krystallinischer Niederschlag; — AgH.C₃HBrO₄. Lange Nadeln. Zersetzt sich beim Stehen von Brommalonsäure mit Silberlösung.

Dibrommalonsäure C₃H₂Br₂O₄. (PETRIEW). Nadeln, äußerst leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol und noch leichter in Aether. Schwerer löslich in CHCl₃.

nd CS_2 . Schmelzp.: gegen 126° . Zerfällt beim Kochen mit Baryt in HBr und Mes-
talsäure $C_3H_4O_4$.

Das Baryumsalz krystallisirt in Nadeln; löst sich leicht in Wasser, nicht in Alkohol.
setzt sich in der Wärme. — Das Silbersalz ist ein krystallinischer Niederschlag, unlöslich
Wasser.

Nitrosomalonsäure $C_3H_3(NO)O_4$. *Bildung.* Bei 4stündigem Erwärmen von Violur-
säure mit Kalilauge (spec. Gew. $\approx 1,2$) im Wasserbade (BAEYER, A. 131, 202). Man
nert, nach dem Erkalten, schwach mit Essigsäure an, fällt mit wenig Alkohol braune
locken und dann durch mehr Alkohol nitrosomalonsaures Kalium. — Der Aethylester
steht beim Einleiten von salpetriger Säure in eine alkoholische Lösung von Natrium-
malonsäureester. (CONRAD, BISCHOFF, B. 13, 599).

Um die freie Säure zu erhalten, fällt man die kalt gesättigte Lösung des Kalium-
salzes mit Silberlösung und zerlegt das Silbersalz mit HCl . — Prismatische Nadeln, sehr
leicht löslich in Wasser. Zerfällt beim Kochen mit Wasser vollständig in Kohlensäure
und Blausäure: $C_3H_3(NO)O_4 = 2CO_2 + CNH + H_2O$. Die trockne Säure explodirt beim
hitzen. Wird von Natriumamalgam zu Amidomalonsäure reducirt. Die löslichen
alkali- Salze der Nitrosomalonsäure geben mit Eisenchlorid eine rothe Färbung.

Salze: BAEYER. — $K_2C_3HNO_5 + \frac{1}{2}H_2O$. In Wasser sehr leicht löslich. Wird daraus durch
Alkohol in Oeltropfen gefällt, die beim langsamen Erstarren Blätter bilden. — $PbC_3HNO_5 + H_2O$.
Niederschlag. — $Ag_2C_3HNO_5 + \frac{1}{2}H_2O$. Amorpher Niederschlag, der bald krystallinisch wird.

Aethylester $(C_2H_5)_2C_3HNO_5$. Gelbes Oel. Nicht unzersetzt destillirbar. Spec.
Gew. $\approx 1,119$ bei 15° . Wird von Kalilauge in Alkohol und Nitrosomalonsäure zerlegt.

Amidomalonsäure $C_3H_5(NH_2)O_4$. *Darstellung.* Man lost nitrosomalonsaures Kalium
(10 Thln. Wasser und setzt, unter guter Abkühlung, allmählich Natriumamalgam hinzu.
Man wird zum Kochen erhitzt. Man säuert mit Essigsäure an, fällt mit Bleizucker und zer-
legt den nach einigen Augenblicken entstehenden krystallinischen Niederschlag mit H_2S unter
Luft. Die wässrige Lösung der freien Säure wird im Vacuum verdunstet. BAEYER.

Glänzende Prismen. Hält Krystallwasser, das im Exsiccator allmählich entweicht.
Sehr leicht löslich in kaltem Wasser, wenig in Alkohol. Die wässrige Lösung zer-
fällt beim Erwärmen glatt in CO_2 und Glycin. $C_3H_5(NH_2)O_4 - CO_2 = C_2H_5NO_2$. Jod
oxydirt die wässrige Lösung der Amidomalonsäure zu Mesoxalsäure. $C_3H_5(NH_2)O_4$
 $+ 2H_2O + J_2 = C_3H_4O_6 + NH_4J + HJ$. — $PbC_3H_5NO_4$. Fällt aus verdünnten Lösungen
als Nadeln, aus concentrirten, körnig krystallinisch nieder.

2 Carbacetoxylsäure $C_3H_4O_4$ (?). *Bildung.* Soll nach WICHELHAUS (A. 113, 7
im Behandeln von β -Chlorpropionsäure mit überschüssigem Silberoxyd entstehen. Nach
DENKO, (B. 3, 468; 5, 477) wird sie beim Behandeln von α -Dichlorpropionsäure mit
Silber erhalten, was BECKURTS und OTTO (B. 10, 2039) nicht bestätigt fanden. Syrup.
beim Behandeln mit Natriumamalgam in Glycerinsäure (W.) und beim Behandeln
mit HJ in Brenztraubensäure über (W. A. 144, 351). Einbasische Säure.

Ag.A. Graue Nadeln, löslich in Wasser.

Säuren $C_4H_4O_4$.

1. Bernsteinsäure (Aethylenbernsteinsäure) $\begin{matrix} CH_2CO_2H \\ | \\ CH_2CO_2H \end{matrix}$ *Vorkommen.* Im
Stein, im fossilen Holz, in Braunkohlen und Koniferenzapfen (REICH, J. 1847 48, 499).
Pflanzen: im Kraut von *Lactuca sativa* und *virosa* (KÖHNKE, Ber. Jahresh. 25, 443);
Wermuth (ZWENGER, A. 48, 122; vergl. dagegen LUCK, A. 54, 118; im blühenden
Stamm von *Chelidonium majus* (C.) (ZWENGER, A. 114, 350); in *Papaver somniferum*
(ALZ, J. 1890, 263) u. a.; in unreifen Trauben (BRUNNER, BRANDENBURG, B. 9, 982).

Thierkörper: in Echinosceenbälgen (HEINTZ, A. 76, 369); in der Thymusdrüse
Kalbes, in der Schilddrüse und Milz des Rindes (GORUP, A. 98, 28). Im Harn des
Menschen, der Ziege, des Kaninchens und des Pferdes (MEISSNER).

Bildung. Bei der Oxydation organischer Substanzen, besonders der Fette, mit
Persäure. Entsteht so aus Stearinsäure (BROMEIS, A. 35, 90; 37, 202), japanischem
Wachs (RAMER, A. 43, 346) oder Bienenwachs (RONALDS, A. 44, 356; Wallrath (RADCLIFF,
B. 3, 451), Sebacin- und Azelainsäure (ARPEL, A. 95, 242 u. J. 1864, 377). Bei der
Oxydation von Buttersäure mit Salpetersäure (DESSAIGNES, A. 74, 361) oder mit Brom
in $CHCl_3$ (FRIEDEL, MACHUCA, A. 120, 283). Bei der Alkoholgährung des Zuckers
(MILLET, J. 1847 48, 496; PASTEUR, A. 105, 264). Bei der Gährung des apfelsauren
Stoffes mit faulem Käse (DESSAIGNES, A. 70, 102; LIEBIG, A. 70, 104, 363). Bei der
Gährung von Apfelsäure und Weinsäure mit HJ (SCHMIDT, A. 114, 106; DESSAIGNES,
115, 129) oder von Fumar- und Maleinsäure mit Natriumamalgam (KERULE, A. Sp.

1, 133). Beim Zerlegen von Cyanelayl mit Alkalien oder Säuren (SIMPSON, A. 118, 375). Beim Schmelzen von arabischem Gummi, Milchzucker (HLASIWETZ, BARTH, A. 138, 76) oder Carminsäure (HLASIWETZ, GRABOWSKI, A. 141, 340) mit Aetzkali. Aus Bromessigsäure und Silber bei 130° (STEINER, B. 7, 184). $2C_2H_3BrO_2 + 2Ag = C_4H_3O_4 + 2AgBr$. — *Darstellung*. Die in der Medicin (meist als Ammoniaksalz) verwendete Bernsteinsäure wird nur durch Destillation des Bernsteins (bei 280°) bereitet. (Der Retortenrückstand dient zur Bereitung von Bernsteinfirnis). Das Destillat besteht aus einer dunkelbraunen, wässrigen, sauren Flüssigkeit, auf der „Bernsteinöl“ schwimmt. Die im Retortenhalse befindliche Bernsteinsäure wird in Wasser gelöst, mit der wässrigen Schicht des Destillates vereinigt und abgedampft. Die erhaltenen braunen Krystalle der Bernsteinsäure werden mit Thierkohle entfärbt. So gewinnt man (höchstens 4% des Bernsteins) an gelblicher officineller Säure. Zur völligen Entfernung der anhaftenden brenzlichen Produkte krystallisirt man die Säure am Chlorwasser um (LIEBIG, WÖHLER, P. 18, 163) oder besser: man kocht sie eine halbe Stunde lang mit 4 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,32). *Darstellung der Bernsteinsäure aus äpfelsaurem Calcium* (Vogelbeersaft): LIEBIG, A. 70, 104, 363; KOHL, J. 1855, 466.

Monokline Säulen. Schmilzt bei 180° und siedet bei 235° unter Anhydridbildung. Spec. Gew. = 1,552 (BÖDEKER, J. 1860, 17).

100 Theile Wasser lösen (BOURGOIN, Bl. 21, 110)

bei 0° 2,88 Thle. bei 40,5° 15,37 Thle.

„ 8,5° 4,22 „ „ 48° 20,28 „

„ 14,5° 5,14 „ „ 78° 60,78 „

„ 27° 8,44 „ „ 100° 120,86 „

„ 35,5° 12,29 „

100 Thle. Wasser lösen bei 18° 6,20 Thle. (CARIUS, A. 142, 146). Bei 15° sind in 100 Thln. einer Lösung in reinem Aether enthalten 1,249 Thle., in Alkohol von 90° 11,00 Thle. und in absolutem Alkohol 6,98 Thle. Bernsteinsäure (BOURGOIN, Bl. 29, 243). — Zersetzt in wässriger Lösung, bei Gegenwart von Uranoxyd, an der Sonne in CO₂ und Propionsäure (SEEKAMP). Dieselben Produkte giebt bernsteinsaures Calcium bei der Gährung mit Mikrozymaskreide (von SENS) und etwas Fleisch (BÉCHAMP, Z. 1870, 371). Auch beim Erhitzen von Bernsteinsäure mit Kalkhydrat wird etwas Propionsäure gebildet (KOLBE, A. 119, 173). Beim Schmelzen mit Aetzkali entstehen Oxalsäure und Essigsäure. Wird von KMnO₄ in neutraler Lösung zu CO₂ und Oxalsäure, in saurer Lösung völlig zu CO₂ oxydirt. (SOROKIN, Z. 11, 383). — Conc. wässriges Natriumsuccinat entwickelt bei der Elektrolyse am — Pol Wasserstoff, am + Pol Kohlensäure, Aethylen und Sauerstoff (KEKULÉ, A. 131, 79). So verläuft die Zersetzung nur bei Gegenwart von wenig freiem Alkali. Dem Aethylen ist etwas Acetylen beigemengt. Bei der Elektrolyse von völlig neutralen Natriumsuccinates treten nur O, CO und CO₂ auf (BOURGOIN, Bl. 21, 1695). — Verhalten gegen Brom: URECH, B. 13, 195.

Salze: DÖPPING, A. 47, 253; FEHLING, A. 49, 154.

(NH₄)₂C₄H₄O₄; — NH₄H.C₄H₄O₄. *Bildung*. Beim Eindampfen der Lösung des neutralen Salzes. — Lange trikline Säulen. — Na₂C₄H₄O₄ + 6H₂O. Monokline Säulen (RAMMELSBERG, 1855, 467). — NaHC₄H₄O₄. Trikline Krystalle; — NaHC₄H₄O₄ + 3H₂O. Monokline Krystalle (RAMMELSBERG). — K₂C₄H₄O₄ + 2H₂O; — KH.C₄H₄O₄ + 2H₂O; — KH.C₄H₄O₄ + C₂H₄O₂; — Be.C₄H₄O₄ + 2H₂O (ATTERBERG, Bl. 21, 162). — Mg.C₄H₄O₄ + 6H₂O; — Mg.C₄H₄O₄ + C₂H₄O₂ (D.). — Ca.C₄H₄O₄. Scheidet sich in der Hitze mit 1H₂O und in der Kälte mit 3H₂O in Nadeln aus. Löst sich schwer in Wasser: — CaH.C₄H₄O₄ + 2H₂O. — Sr.C₄H₄O₄. Monokline Prismen (HANDL, J. 1859, 279). — Ba.C₄H₄O₄. Krystallinischer Niederschlag, sehr schwer löslich in Wasser, unlöslich in NH₃ und in Weingeist. — Zn.C₄H₄O₄; — Zn.C₄H₄O₄ + 3H₂O (LITSCHAK, B. 5, 31). — Cd.C₄H₄O₄ (SCHIFF, A. 104, 326). — Yt₂(C₄H₄O₄)₃ + 4H₂O (CLÉVE, HOEGLUND, Bl. 18, 296). — Ce.C₄H₄O₄ + 11H₂O (CZUDNOWICZ, J. 1861, 189). — Er₂C₄H₄O₄ + 9H₂O (CLÉVE, HOEGLUND). — La₂C₄H₄O₄ + 5H₂O (CZUDNOWICZ; CLÉVE, A. 1870, 202). — Pb.C₄H₄O₄; — Pb.C₄H₄O₄ + 2PbO (F. KRUG). — Mn.C₄H₄O₄ + 4H₂O. Trikline Krystalle (HANDL). — FeOH.C₄H₄O₄. Braunrother Niederschlag (quantitative Trennung des Eisenoxydes und der Thonerde von MnO, ZnO, NiO, CoO). — Das Kobaltsalz krystallisirt monoklin (HANDL). — Ni.C₄H₄O₄ + 4H₂O. — Cu.C₄H₄O₄ (bei 200°); — Cu.C₄H₄O₄ + 4NH₃ (SCHIFF, A. 123, 45). — Ag₂C₄H₄O₄.

Methylester (CH₃)₂C₄H₄O₄ (FEHLING). Krystalle. Schmelzp.: 20°. Siedep.: 190°.

Aethylester (C₂H₅)₂C₄H₄O₄. *Darstellung*. Man kocht 2 Stunden lang, am Rückfluss, ein Gemenge von 20 Thln. Bernsteinsäure, 8 Thle. Alkohol (93%) und 1 Thl. Schwefelsäure (B. 6, 1178). — Man leitet HCl in eine alkoholische Lösung von Bernsteinsäure (FEHLING, A. 1870, 202). Siedep.: 217,7° (cor.); spec. Gew. = 1,0718 bei 0°, = 1,0475 bei 25,5° (KOPP, A. 95, 32). Bei der Einwirkung von Kalium (oder Na) entsteht Succinylbernsteinsäureäthylester (C₄H₄O₄)₂(C₂H₅)₂. — Beim Erwärmen mit (1 Mol.) Brom werden Bernsteinsäure

C_2H_5Br , etwas Bernsteinsäureanhydrid u. s. w. gebildet (URECH, *B.* 13, 1692). —
 en gegen Jodäthyl und Zink: CLAIR, *A.* 141, 55.

rbindungen. $(C_2H_5)_2C_4H_4O_4 + 1, 2 \text{ und } 4 TiCl_4$ (DEMARÇAY, *Bt.* 20, 130).

schlorbernsteinsäureester $(C_2Cl_3)_2C_4Cl_4O_4$. *Bildung.* Beim Chloriren von Bern-
 reester an der Sonne. (CAHOURS, *A.* 47, 294). — Kleine Nadeln. Schmelzp.:
 0°. Nicht flüchtig. Zerfällt beim Lösen in Alkohol in Kohlensäure-, Trichloressig-
 und Chlorosuccäther (= Trichlorpropionsäureäthylester?) $(C_2H_5Cl_3O_2.C_2H_5Cl_3O_2)$.
 her Weise wirkt conc. Kalilauge ein. — Leitet man Ammoniakgas über Perchlor-
 säureester, so entstehen Trichloracetamid, NH_4Cl und das Ammoniaksalz der
 chlorcyanpropionsäure (?) (Chlorazosuccsäure). $(C_2Cl_3)_2C_4Cl_4O_4 + 8NH_3 =$
 $.NH_3 + 4NH_4Cl + C_4Cl_4NO_2.NH_4$.

äthylbernsteinsäure $(C_2H_5)_2H.C_4H_4O_4$. (HEINTZ, *J.* 1859, 280). *Bildung.* Bei
 ndigem Kochen von Bernsteinsäureanhydrid (aber nicht von Bernsteinsäure) mit
 m Alkohol. — Man fällt den gleichzeitig gebildeten Bernsteinsäureester mit Wasser,
 irt mit Baryt, verdunstet zur Trockne und zieht mit absolutem Alkohol aus.
 enig Aether fällt man das in Lösung gegangene Baryumsuccinat.

up, mit Wasser, Alkohol und Aether mischbar. Die Salze sind meist leicht lös-
 l krystallisiren. — $Ag.C_6H_9O_4$. Nicht krystallisirbar. Schwer löslich.

propylester $(C_3H_7)_2C_4H_4O_4$. Siedep.: 228° bei 761 mm. Spec. Gew. = 1,009
 = 0,997 bei $18,5^\circ$ (SILVA, *A.* 154, 255).

amylester $(C_5H_{11})_2C_4H_4O_4$. Siedep.: $289,9^\circ$ (cor.) bei 728 mm. Spec. Gew. =
 ei 13° . Erstarrt nicht bei -16° (GUARESCHI, DEL-ZANNA *B.* 12, 1699).

ylester $(C_{16}H_{33})_2C_4H_4O_4$. Blättchen. Schmelzp.: 58° . (TITSCHKEW, *J.* 1859, 406).

steinsaurer Glykol $C_2H_4.C_4H_4O_4$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Aethylen-
 säure auf 300° (LOURENÇO, *A.* 115, 361). — Kleine Krystalle, unlöslich in Wasser
 her, löslich in siedendem Alkohol. Zersetzt sich bei der Destillation. Ver-
 Aethylenbromids dargestelltes Aethylensuccinat siedet bei 212° (RICHTER, *J. pr.*
 207).

äthylbernsteinsäure $C_6H_{10}O_5 = \begin{matrix} CH_3.CO.O.CH_2.CH_2(OH) \\ CH_3.CO.O.H \end{matrix}$. *Bildung.* Beim Er-
 on Glykol mit Bernsteinsäure auf $195-200^\circ$ (LOURENÇO). — Krystalle, löslich
 er und Alkohol, wenig in Aether. Geht bei 300° in bernsteinsäuren Glykol über.
 ammoniakalische Lösung giebt mit $AgNO_3$ einen Niederschlag von $Ag_2C_6H_8O_5$,
 igt $Ag.O_2H_5O_5$ beigemischt ist.

steinsäuremilchsäureäthylester $C_{11}H_{20}O_6 = C_4H_4O_4.(C_2H_5C_3H_4O_3)_2$. *Bildung.*
 chsäureester und Bernsteinsäurechlorid (WISLIZENUS, *A.* 133, 262). — Siedep.:
 1° bei 729,6 mm. Entsteht auch beim Erhitzen von äthylbernsteinsäurem Kalium
 chlorpropionsäureester und Alkohol auf 140° . (WÜRTZ, FRIEDEL, *Rep. p.* [1861] 3,
 Den Siedep. (des wohl nicht völlig reinen Aethers) geben W. u. F. zu 280°
 : Gew. = 1,119 bei 0° .

steinsäurechlorid (Succinylchlorid) $C_4H_4O_4.Cl_2$. *Darstellung.* Aus Bern-
 und etwas über) 2 Mol. PCl_5 (GERHARDT, CHIOZZA, *A.* 87, 293). Man destillirt
 120° Siedende ab und fällt aus dem Rückstande, durch Ligroin, das Succinylchlorid aus.
 ertes Phosphoroxychlorid bleibt im Ligroin gelöst. MÖLLER, *J. pr.* 2 22, 208. —
 140° . Spec. Gew. = 1,39. — Erstarrt bei 0° zu tafel- und blätterförmigen
 en (HEINTZ, *J.* 1859, 280).

steinsäureanhydrid $C_4H_4O_3 = \begin{matrix} CH_3.CO\diagdown \\ CH_3.CO\diagup \end{matrix} O$. *Bildung.* Beim anhaltenden Er-
 r Bernsteinsäure für sich oder beim Destilliren derselben mit P_2O_5 (d'ARCET, *A. ch.* [2]
 aus Bernsteinsäure und 1 Mol. PCl_5 oder aus Chlorbenzoyl und Natriumsuccinat
 HT, CHIOZZA). Aus Chloracetyl und Baryumsuccinat oder aus Chlorsuccinyl und
 acetat. (HEINTZ). Aus Bernsteinsäureester und Chlorbenzoyl bei 250° (KRAUT,
 254. $(C_2H_5)_2C_4H_4O_4 + C_2H_5OCl = C_4H_4O_3 + C_2H_5Cl + C_2H_5C_2H_3O_2$ (Benzoë-
 r). Beim Kochen von Bernsteinsäure mit Chloracetyl (ANSCHÜTZ, *B.* 10, 326);
 steinsäure und Chlorsuccinyl bei $110-120^\circ$; aus Bernsteinsäure und Essigsäure-
 bei $120-150^\circ$ (ANSCHÜTZ, *B.* 10, 1883). — *Darstellung.* Man destillirt ein Ge-
 n 137 g Bernsteinsäure und 180 g Succinylchlorid. MÖLLER, *J. pr.* 2 22, 194. —
 adeln (aus absolutem Weingeist). Schmelzp.: $119,6^\circ$ (KRAUT). Siedep.: 250° .
 igt löslich in Aether. Krystallisirt unverändert aus absolutem Alkohol. Geht
 längerem Kochen mit absolutem Alkohol in Aethylbernsteinsäure über. Ver-
 BaO_2 ; BRODIE, *A. Spl.* 3, 217.

Amid der Bernsteinsäure (Succinamid) $C_4H_4O_2(NH_2)_2$. *Bildung.* Aus Bernsteinsäureester und wässrigem Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur (FEHLING, 196). — Nadeln. Löslich in 220 Thln. Wasser von 15°, in 9 Thln. kochendem. Unlöslich in Aether und absolutem Alkohol. Zerfällt bei 200° in Ammoniak und Succinimid $Hg.C_4H_4N_2O_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Unlöslich in Wasser (MENSCHUTKIN, A. 162, 173).

Dimethylsuccinamid $C_4H_4O_2(NH.CH_3)_2$. Blättchen. Schmelzp.: 175° (W. KAMENSKI, B. 14, 170).

Trisuccinamid $C_{12}H_{12}N_2O_6 = (C_4H_4O_2)_3N_2$. *Bildung.* Aus Succinimid und Chlorsuccinyl (in ätherischer Lösung). (GERHARDT, CHIOZZA, J. 1856, 507). $Cl_2 + 2C_4H_4O_2.NAg = (C_4H_4O_2)_3N_2 + 2AgCl$. — Kleine Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 83°. Wird durch Wasser oder Alkohol zersetzt unter Abscheidung von Succinimid.

Bernsteinsäurenitril (Aethylencyanid) $C_2H_4(CN)_2$. *Bildung und Darstellung.* Man kocht Aethylenbromür mit KCy und Alkohol (spec. Gew. = 0,840) im Wasserbade (SIMPSON, A. 118, 374; 121, 154). Die vom KBr abfiltrirte Flüssigkeit wird zunächst im Wasserbade, zur Entfernung des Alkohols und dann im luftverdrängten Raume. (NEVOLE, TSCHERNIAK, Bl. 30, 101). Entsteht auch bei der Elektrolyse von cyanessigsäurem Kalium. (MOORE, B. 4, 520). — Amorph. Schmelzp.: 54,5° (NEVOLE). Leicht löslich in Wasser, $CHCl_3$ und Alkohol, weniger in CS_2 und Aether. Zersetzt sich bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck. Spec. Gew. = 1,023 bei 45° (im flüssigen Zustande. SIMPSON). Zerfällt beim Kochen mit Kaliumcyanid in NH_3 und Bernsteinsäure. — Wird von Zinn und Salzsäure in die Base $C_4H_4(CN)_2$ übergeführt (FAIRLEY).

$C_2H_4(CN)_2 + 4AgNO_3$. Tafeln. Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Explodirt beim Erhitzen. (SIMPSON).

Bernsteinsäureimid (Succinimid) $C_4H_4O_2.NH + H_2O = \begin{matrix} CH_2.CO \\ | \\ CH_2.CO \end{matrix} \backslash NH$.

Bei der Einwirkung von Ammoniakgas auf Bernsteinsäureanhydrid (d'ARCET) oder bei der Destillation von bernsteinsäurem Ammoniak oder beim Erhitzen von Succinimid (FEHLING). — *Darstellung.* Bernsteinsäures Ammoniak wird möglichst rasch durch Destillation in Tafelförmige, rhombische Oktaëder erhalten (BUNGE, A. Spl. 7, 118). Schmelzp.: 200° (ERLENMEYER, Z. 1869, 174). Siedep.: 287—288° (MENSCHUTKIN, A. 162, 173). Löslich reichlich in Wasser und ziemlich leicht in Alkohol. Geht beim Erwärmen mit äquivalenter Menge Barytwasser in Succinaminsäure über, zerfällt aber beim Erhitzen in NH_3 und Bernsteinsäure. Beim Kochen mit Kalkmilch wird vorzugsweise Succinaminsäure gebildet. Geht beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak in Succinamid über (MENSCHUTKIN, A. 162, 181). — Der Wasserstoff der Nitrilgruppe kann durch Metalle (Ag, Hg) und Radikale vertreten werden. — Liefert bei der Destillation über Zinkstaub Pyrrol C_4H_5N . — Verhalten gegen PCl_5 , HJ: BERNTHSEN, B. 18, 121. — $Hg(C_4H_4O_2.N)_2$. Nadeln (DESSAIGNES, A. 82, 234), in Wasser außerordentlich leicht, ziemlich leicht in Alkohol (MENSCHUTKIN); — $C_4H_4O_2.N.HgCl$. Krystallflitter, leicht löslich (M.). — $C_4H_4O_2.N.Hg.Cy$. (MENSCHUTKIN, A. 182, 93). — *Darstellung.* Man setzt $AgNO_3$ zu einer kochenden, alkoholischen, mit wenig Wasser versetzten Lösung von Succinimid. — Nadeln, wenig löslich in kaltem Wasser und in Alkohol (LAURENT, GERHARDT). In wasserhaltigem Zustande $AgC_4H_4O_2.N + \frac{1}{2}H_2O$ erhält man beim Kochen mit ammoniakhaltigem Wasser (GERHARDT, LAURENT; TEUCHERT, A. 182, 93) oder aus Succinimid und Silberoxyd (BUNGE, A. Spl. 7, 119). — Kleine Krystalle, in Wasser und Alkohol nicht leicht löslich, leichter in kochendem. Giebt mit Jod Jodaddition und mit Chlorsuccinyl Trisuccinamid. Durch Jodäthyl wird Succinimid regenerirt. Löst sich sehr leicht in Ammoniak. Diese Lösung giebt beim freiwilligen Verdunsten $Ag.C_4H_4O_2.N + NH_3$, die mit Kali, schon in der Kälte, Ammoniak entwickeln. (LAURENT, G. 182, 93).

Jodsuccinimid $C_4H_4O_2.NJ$. *Bildung.* Aus Succinimidsilber und Jod oder aus Jod in Aceton. (BUNGE, A. Spl. 7, 119). — Quadratische Prismen, sehr leicht in Aceton und Wasser, schwerer in Alkohol. Zersetzt sich bei 100° in NH_3 und Silberoxyd Succinimidsilber.

Methylsuccinimid $C_4H_4O_2.N.CH_3$. *Bildung.* Bei der Destillation von succinaminsäurem Methylamin (MENSCHUTKIN, A. 182, 92; Z. 8, 103). — Breite Lamellen. Schmelzp.: 66,5°; Siedep.: 234°.

Aethylsuccinamid $C_4H_4O_2.N.C_2H_5$. *Bildung.* Durch Destillation von succinaminsäurem Aethylamin (M.). — Lange lanzettförmige Krystalle. Schmelzp.: 26°; Siedep.: 234°. Dampfdichte 4,61 (ber = 4,41). Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether. Liefert bei der Destillation über Zinkstaub Aethylpyrrol $C_4H_4N(C_2H_5)$.

succinaminsäure $C_4H_7NO_3 = \begin{matrix} CH_2.CO.NH_2 \\ | \\ CH_2.CO_2H \end{matrix}$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Succin-
er äquivalenten Menge Baryt (TEUCHERT, A. 134, 136). — Die Lösung wird
concentriert und dann mit Alkohol erst Baryumsuccinat und dann succinamin-
um gefällt. — MENSCHUTKIN, (A. 162, 175) kocht (5 Min. lang) Succinimid
in Wasser, filtriert, sättigt das Filtrat mit CO_2 , dampft ein und fällt die concentrirte
Lösung mit Weingeist. Ebenso wie Kalk wirkt Bleiglätte (T.).
Die Säure bildet große Krystalle, die sich leicht in Wasser, nicht in absol.
Alkohol. Schmilzt bei 300° , dabei in Wasser und Succinimid zerfallend. Sehr un-
löslich. Geht leicht in NH_3 und Bernsteinsäure über. — Die Salze zersetzen sich
beim Kochen mit Wasser.

TEUCHERT. — $Mg.(C_4H_5NO_3)_2 + 6H_2O$. — $Ca.\bar{A}_2$. In Wasser äußerst leicht löslich
kann nicht krystallisiert erhalten werden. Wird durch Alkohol als Pulver oder in Nadeln
— $Ba.\bar{A}_2$ Nadeln, sehr leicht löslich in Wasser, nicht in absol. Alkohol. — $Zn.\bar{A}_2$. —
— $Pb.\bar{A}_2$. *Darstellung.* Man kocht Succinimid mit Bleiglätte und Wasser, fällt mit
Alkohol und fällt mit absol. Alkohol. — Nadeln, sehr leicht löslich in Wasser. Zersetzt sich
beim Kochen mit Wasser. — $Mn.\bar{A}_2 + 5H_2O$. — $Cu.\bar{A}_2$. — $Ag.\bar{A}$. Krystallinischer Nieder-
schlag beim Stehen in rhombischen Säulen aus. Schwer löslich in kaltem Wasser,
leicht in heissem. —

succinaminsäure $C_6H_{11}NO_3 = \begin{matrix} CH_2.N.C_2H_5.H \\ | \\ CH_2.CO_2H \end{matrix}$. *Bildung.* Man erhält das
Salz beim Erwärmen von Aethylsuccinimid mit Barytwasser. — $Ba(C_6H_{10}NO_3)_2$.
Krystalle, leicht löslich in Wasser (MENSCHUTKIN, A. 182, 92).

bernsteinsäurealdehyd $C_4H_6O_3 = C_2H_4 \begin{matrix} \diagup CH_2 \\ \diagdown CO \end{matrix} (O?)$. *Bildung.* Bei der Reduktion
von Succinylchlorid, in einem Gemisch von Eisessig und Aether gelöst, mit Natriumamalgam.
(FITTIG, A. 171, 261). — Flüssig. Siedep.: $201-203^\circ$. Leicht löslich in Wasser, Alkohol.
Verbindet sich langsam mit Natriumdisulfit. Reduciert Silberlösung mit
Zinn. Wird von Chromsäure zu Bernsteinsäure oxydiert. PCl_5 erzeugt Dichlor-
aldehyd $CHCl_2.CH_2.CH_2.CO_2H (?)$. Geht beim Kochen mit Baryt in normale
Bernsteinsäure über.

succinyl $C_4H_4O_3.(C_2H_5)_2$ (Aethylendiäthylketon). *Bildung.* Aus Zink-
succinylchlorid (WISCHIN, A. 143, 262). — Flüssig, nicht flüchtig, in Wasser un-
löslich, leicht löslich in Alkohol und Aether. Verbindet sich nicht mit Alkalidisulfiten.

bernsteinsäure $C_4H_5BrO_4$. *Bildung.* Aus Bernsteinsäure, Brom und
Wasser bei 180° (KEKULÉ, A. 117, 125); aus Aepfelsäure und rauchender Bromwasser-
säure bei 100° (KEKULÉ, A. 130, 21). In kleiner Menge auch aus Weinsäure oder
Aepfelsäure und rauch. HBr bei $100-120^\circ$ (KEKULÉ, A. 130, 30). Aus Fumarsäure
und HBr bei 100° (FITTIG, A. 188, 88). — *Darstellung.* Man erhitzt je 1 g
mit 4 ccm (bei 0° gesättigter) rauch. HBr auf 100° . (FITTIG). — Je 5 ccm Bern-
steinsäure, 5 ccm Brom und 5 ccm Chloroform werden 8—9 Stunden lang auf $155-160^\circ$ er-
hitzt, das Produkt löst man in 4 Thln. heissem Wasser und filtriert von der schwerer löslichen
Bernsteinsäure ab. (ORLOWSKY, Z. 9, 277). — Beim Erhitzen von 5 g Bernsteinsäure mit
Brom und 40 ccm Wasser (CARIUS, A. 129, 8) wird wenig Brombernsteinsäure erhalten.
Es entstehen dabei $CHBr_3$, C_2HBr_5 u. a. Produkte (ORLOWSKY).

Krystalle (stumpfe Quadratoktaeder?). Schmelzp.: 159° . Löst sich in 5,2 Thln.
Wasser bei $15,5^\circ$. Wird von Natriumamalgam zu Bernsteinsäure reducirt. Zerfällt beim
Erhitzen in Silberoxyd in AgBr und Aepfelsäure. — Zerfällt bei mehrstündigem Kochen
in HBr und Fumarsäure $C_4H_4O_4$ (FITTIG). — Das Silbersalz zersetzt sich
beim Erhitzen, unter Abscheidung von AgBr.

bernsteinsäureester $(C_2H_5)_2.C_4H_5BrO_4$. Siedet nicht unzersetzt bei $225-226^\circ$ (ORLOWSKY).
Kochen mit alkoholischem KCN Cyanbernsteinsäureester.

bernsteinsäure $C_4H_4Br_2O_4 = \begin{matrix} CHBr.CO_2H \\ | \\ CHBr.CO_2H \end{matrix}$. *Bildung.* Beim Erhitzen von
Succinylchlorid mit Brom und Wasser im Rohr (KEKULÉ, A. 117, 123); aus Fumar-
säure und Brom bei 100° (KEKULÉ, A. Spl. 1, 131). — *Darstellung.* Man erhitzt
nur zu $\frac{1}{2}$, gefüllt sein dürfen, mit einem Gemenge von 10,91 g Bernsteinsäure,
10 ccm Brom und 10 ccm Wasser auf 168° ($165-170^\circ$) (BOURGOIN, Bl. 19, 148 vgl.
Spl. 1, 352).

Krystalle, schwer löslich in kaltem Wasser, (100 Thle. Wasser lösen bei 17°
BOURGOIN, Bl. 21, 407), leicht in heissem Wasser, Alkohol, Aether. Zerfällt

beim Kochen mit Aetzkalk (KEKULÉ) oder Silberoxyd in HBr und Traubensäure $C_4H_6O_6$. (PERKIN, DUPPA, A. 117, 130). Beim Kochen des neutralen Natriumsalzes mit Wasser entstehen NaBr und saures bromäpfelsaures Natrium $NaHC_4H_3BrO_4$. Das neutrale Baryumsalz liefert bei gleicher Behandlung $BaBr_2$, wenig traubensaures Baryum und wesentlich saures brommaleinsaures Baryum $Ba(C_4H_3BrO_4)_2$. (KEKULÉ). Zerfällt bei mehrstündigem Kochen mit Wasser glatt in HBr und Brommaleinsäure (PERKIN). Beim Erhitzen mit Wasser im Rohr auf 140° entsteht Isobrommaleinsäure (BANDROWITZ, B. 12, 345). — Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 120 — 130° entstehen Bromacetyl $C_2H_3O.Br$, Brommaleinsäureanhydrid C_4HBrO_3 und Essigsäure (ANSCHÜTZ, B. 10, 1885).

Salze: KEKULÉ, A. Spl. 1, 354. — $(NH_4)_2.C_4H_2Br_2O_4$. — $Na_2.C_4H_2Br_2O_4 + 4H_2O$. Bläulich (aus siedendem Alkohol). — $Ca.C_4H_2Br_2O_4 + 2H_2O$. — $Ag_2.C_4H_2Br_2O_4$. Niederschlag, in Wasser fast unlöslich.

Methylester $(CH_3)_2.C_4H_2Br_2O_4$. Quadratische Tafeln. Schmelzp.: 62 — 64° (OSROFF, Z. 11, 288). Monokline Krystalle; Schmelzp.: $61,5$ — 62° (ANSCHÜTZ, B. 12, 2282).

Aethylester $(C_2H_5)_2.C_4H_2Br_2O_4$. Rhombische Nadeln (ANSCHÜTZ). Schmelzp.: 50° (KEKULÉ). Zerfällt bei der Destillation in HBr und Brommaleinsäureester $C_4HBrO_4(C_2H_5)$. — Bei der Einwirkung von Cyankalium entsteht Dicyanbernsteinsäure, die aber sofort in Oxid und bernsteinsaures Ammoniak zerfällt (CLAUS, B. 11, 495) I. $(C_2H_5)_2.C_4H_2Br_2O_4 + 2KCN + 2H_2O = 2KBr + 2C_2H_5.OH + C_4H_4(CN)_2O_4$; — II. $C_4H_4(CN)_2O_4 + 4H_2O = 2CO_2 + (NH_4)_2.C_4H_4O_4$.

Chlorid $C_4H_2Br_2O_4.Cl_2$. *Bildung.* Aus Succinylchlorid und Brom bei 120 — 130° (PERKIN, DUPPA, A. 117, 130); aus Fumarsäurechlorid und Brom bei 140 — 150° (KEKULÉ, A. Spl. 2, 86). — Siedet nicht unzersetzt bei 218 — 220° (K.).

Imid $C_4H_2Br_2O_4.NH$. *Bildung.* Entsteht, neben Bromfumarimid und einem bei 105 — 120° schmelzenden Körper, bei der Einwirkung von Brom auf Succinimid. (KISTELING, J. 1877, 706). — Rhombische Säulen. Schmelzp.: 225° .

Isodibrombernsteinsäure $\begin{matrix} CH_2.CO_2H \\ | \\ CBr_2.CO_2H \end{matrix}$ *Bildung.* Aus Maleinsäure $C_4H_4O_4$ und Brom (KEKULÉ, A. Spl. 2, 89). — Monobrommaleinsäureanhydrid verbindet sich mit rauch. HBr bei erhöhter Temperatur zu Dibrom- und Isodibrombernsteinsäure (ANSCHÜTZ, B. 10, 1885). Entsteht auch, neben gewöhnlicher Dibrombernsteinsäure, beim Erhitzen von Bernsteinsäure mit Wasser und Brom auf 130 — 140° (FRANCHIMONT, B. 6, 1885; BOURGOIN, B. 6, 624). — *Darstellung.* Aus dem Anhydrid und Wasser; durch zu langw. Behandeln von Maleinsäure mit Brom entsteht viel gewöhnliche Dibrombernsteinsäure. Große Krystalle, in Wasser löslicher als Dibrombernsteinsäure. Schmelzp.: 160° . Zerfällt bei 180° oder beim Kochen mit Wasser in HBr und Isobrommaleinsäure. Ebenso verhält sich das Baryumsalz beim Kochen mit Wasser, während das Silbersalz hier in Traubensäure übergeht. Wird von Natriumamalgam in Bernsteinsäure übergeführt. Dibrom- und Isodibrombernsteinsäure zerfallen beim Kochen mit alkoholischem Kalium in HBr und Acetylendicarbonsäure $C_4H_2O_4$.

Der **Methylester** $(CH_3)_2.C_4H_2Br_2O_4$ und **Aethylester** $(C_2H_5)_2.C_4H_2Br_2O_4$ durch Behandeln der Säure mit Alkohol und HCl bereitet, bleiben bei -18° flüssig. Beim Erwärmen entwickeln sie HBr.

Anhydrid $C_4H_2Br_2O_3$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von Maleinsäureanhydrid, mit Chloroform und trockenem Brom auf 100° (PICTET, B. 13, 1670). — Öl; erstarrt im Kältegemisch zu Krystalltafeln, die etwa bei 32° schmelzen. Zieht mit größter Begierde Wasser an und geht in Isodibrombernsteinsäure über. Zersetzt sich wenig über 100° in HBr und Brommaleinsäureanhydrid.

Tribrombernsteinsäure $C_4H_3Br_3O_4$. 1. Aus Bernsteinsäure (?) *Darstellung.* Durch Erhitzen von je 7 Thln. Dibrombernsteinsäure, 3 cem. Brom und 30 cem. Wasser 21 Stunden lang auf 102 — 103° will BOURGOIN (B. 21, 404) Tribrombernsteinsäure, neben Dibrommaleinsäure und Tetrabromäthan $C_2H_2Br_4$, erhalten haben. PETRI (A. 195, 76) zeigte, dass bei der Reaktion Dibrommaleinsäure, aber keine Tribrombernsteinsäure erhalten wird.

2. Aus Brommaleinsäure $\begin{matrix} CBr_2.CO_2H \\ | \\ CHBr.CO_2H \end{matrix}$ *Bildung.* Man bringt 10 Thle. Brom oder Isobrommaleinsäure $C_4H_3BrO_4$ mit 10 Thln. Brom und 6 Thln. Wasser zusammen (PETRI, A. 195, 69). — Kleine kurze Nadeln. Schmelzp.: 136 — 137° . Zerfließlich. Außerordentlich leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether, leicht in Benzol, schwer in Ligroin und CS_2 . Die wässrige Lösung zerfällt beim Kochen völlig in HBr, CO_2 und Dibromakrylsäure $C_3H_2Br_2O_4$.

Asparaginsäure (Amidobernsteinsäure) $C_4H_7NO_4 = \begin{matrix} CH(NH_2).CO_2H \\ | \\ CH_2.CO_2H \end{matrix}$

In Kürbiskeimlingen, wahrscheinlich als Asparagin (SCHULZE, BARBIERI, *B.* 11, *ding.* Beim Kochen von Asparagin mit Alkalien oder Säuren (PISSON, *A. ch.* [2], 315). Beim Kochen von Proteinstoffen (Casein, Albumin u. s. w.) mit verd. re (KREUSLER, *J. pr.* 107, 239; RITTHAUSEN, *J. pr.* 107, 218) oder beim Be- selben mit Brom (HLASIWETZ, HABERMANN, *A.* 159, 325). Aus Casein mit und Salzsäure (HLASIWETZ, HABERMANN, *A.* 169, 162). — *Darstellung.* benmelasse. Man fällt mäßig verdünnte Melasse mit Bleiessig und das Filtrat alpetersaurem Quecksilberoxydul. Der Quecksilberniederschlag wird mit H_2S zerlegt ung verdunstet. Die abgeschiedenen Krystalle wäscht man mit Alkohol (SCHREIBLER, 5). Zur Reinigung fällt man die warme, wässrige Lösung der Asparaginsäure retat, filtrirt nach dem Erkalten, und zerlegt den Niederschlag mit H_2S (HOFMEISTER, — 2. Aus Asparagin. Asparagin wird 3 Stunden lang mit überschüssiger Salzsäure ge- Lösung verdunstet und dem Rückstande durch Ammoniak die Salzsäure entzogen (DES- 83, 83).

ische Blättchen oder Säulen. Dreht die Polarisationssebene in wässriger und sigsaurer Lösung nach links (LANDOLT, *B.* 13, 2334) in stark saurer Lösung (für die salpetersaure Lösung ist $[\alpha]_D = +25,16^\circ$ LANDOLT, *Z.* 1870, 127), er Lösung nach links (PASTEUR, *A.* 82, 324). Löslich in 364 Thln. Wasser (PASTEUR), nicht in absolutem Alkohol. 1 Thl. Asparaginsäure löst sich in:

bei 0° 10° 20° 30° 45° 60° 79° 100°

Thln. Wasser 376,3 256,4 222,2 149,9 89,3 57,4 32,0 18,6.

1. *J.* 1876, 777). — Wird von salpetriger Säure in Aepfelsäure übergeführt (PIRIA, — Verbindet sich mit Säuren (DESSAIGNES) und Basen. Beim Neutralisiren mit Carbonaten entstehen saure Salze; die neutralen werden meist nur durch von freier Base gewonnen. — Eine Lösung von (1 Mol.) Asparaginsäure in mag 1 Molekül Kupferoxyd in Lösung zu halten (HOFMEISTER).

HCl . Zerfließliche, rhombische Prismen (PASTEUR; DESSAIGNES). $(C_4H_7NO_4)_2$. $Na.C_4H_7NO_4 + H_2O$. Nadelförmige, rhombische Prismen. 100 Thle. Wasser lösen 0,194 Thle. (P.). — $Ca.C_4H_7NO_4 + 4H_2O$. Prismen, verlieren durch CO_2 die Hälfte D.). — $Ba.C_4H_7NO_4 + 3H_2O$. — $Ba(C_4H_7NO_4)_2 + 4H_2O$. $Hg.C_4H_7N_2O_4$. — $Pb(C_4H_7NO_4)_2$ (BOUSTRON, PELOUZE, *A.* 6, 82). — $Pb.C_4H_7NO_4$ (P.). — $Cu.C_4H_7NO_4 + 4H_2O$. Adeln (RITTHAUSEN), löst sich in 2870 Thln. kaltem und in 234 Thln. kochendem alich leicht in kochender verd. Essigsäure (HOFMEISTER). — $Ag_2.C_4H_7NO_4$. — Ag .

thylester $(C_7H_5.C_4H_7NO_4)$ (?) *Bildung.* Aus dem sauren Silbersalz und C_7H_5 . *J.* 1. 157, 25). — Krystalle.

Erhitzen von Asparagin (resp. Asparaginsäure) im Salzsäureströme auf $120-140^\circ$ bis auf 200° erhielt SCHAAL einen in Wasser schwer löslichen Körper $(= 4C_4H_7NO_4 - 7H_2O)$ und einen in Wasser unlöslichen Körper $C_{12}H_{17}N_4O_{17}$ $(= 8C_4H_7NO_4 - 15H_2O)$. Beide lösen sich leicht in Ammoniak und gehen beim t Baryt in Asparaginsäure über. GUARESCHI (*J.* 1876, 777) erhielt, bei gleicher r, den in Wasser unlöslichen Körper $C_{12}H_{17}N_4O_{17}$, und die in Wasser löslichen $C_{12}H_{17}N_4O_{10}$ und $C_{16}H_{27}N_4O_{17}$.

ive Asparaginsäure. *Bildung.* Das saure Ammoniaksalz der Aepfelsäure, r Maleinsäure wird auf $180-200^\circ$ erhitzt und der Rückstand (s. Fumarimid) re gekocht (DESSAIGNES, *C. r.* 30, 324; 31, 432. — WOLFF, *A.* 75, 203; *A.* 82, 324). — Kleine monokline Krystalle. 1 Thl. löst sich in 208 Thln. 13,5°. Wird von salpetriger Säure in optisch-inaktive Aepfelsäure übergeführt. HCl . Monokline Krystalle (P.). — Das Natriumsalz bildet monokline Krystalle: H_2O lösen bei $12,5^\circ$ 83,8 Thle. desselben. — $Pb.C_4H_7NO_4$. — $Ag_2.C_4H_7NO_4$.

agin (Amidobernsteinsäureamid) $C_4H_7N_2O_3 + H_2O$. *Vorkommen.* In Pflanzen, im Zellsaft gelöst, namentlich in gewissen Entwicklungszuständen. aus den Albuminaten und geht später wieder in diese über. Bei den Papi- und Mimosen dient die Asparaginproduktion zur Fortleitung der Proteinstoffe — Asparagin wurde beobachtet in den Spargeln (*Asparagus officinalis*) (VAT- BIQUET), Wicken, Süßholzwurzel, Althäawurzel, süßen Mandeln (0,4% PORTER, Runkelrüben (DUBRUNFAUT, *J. pr.* 53, 508); besonders viel in den Keimpflanzen naceen. In destillirtem Wasser gezogene, 10-12 cm lange Lupinenkeim- elten gegen 25% der Trockensubstanz an Asparagin (SCHULZE, UMLAUF, Agrikulturchemie 1875, 144). *Bildung.* Aus Asparaginsäuremonoäthylester (C_2H_5) (SCHAAL, *A.* 157, 25). — *Darstellung.* Althäawurzel oder Schwarzwurzel *hispanica* (GORUP, *A.* 125, 291) wird mit Wasser ausgekocht, der concentrirte rirt BUCHNER, *J.* 1862, 310) und die durchgegangene Flüssigkeit zur Krystalli-

sation eingedampft. — Man lässt Wicken, Erbsen, Bohnen u. s. w. (auf feuchtem Sand) presst aus und verdampft den aufgekochten und filtrirten Saft (PIRIA, A. 68, 343).

Große, rhombische Krystalle. Spec. Gew. = 1,552 (RÜDORFF, B. 12, 252). in wässriger oder alkalischer Lösung die Polarisationsebene des Lichtes nach links in saurer Lösung nach rechts (PASTEUR). In salzsaurer Lösung (von 10 Volumproc.) für die gelbe Natriumlinie = + 37° 27' gefunden, für die Lösung in Wasser = — (CHAMPION, PELLET, B. 9, 724). — Verbindet sich mit Basen (wie eine einbas. Säure), mit Säuren und Salzen. Beim Kochen mit starken Basen oder Säuren: es in NH_3 und Asparaginsäure. Salpetrige Säure erzeugt Aepfelsäure. Bei der Gärung des rohen Asparagins entsteht bernsteinsaures Ammoniak (PIRIA), ebenso bei der Gärung von reinem Asparagin mit faulem Käse (DESSAIGNES, J. 1850, 414). — Brom wirkt auf Wasser vertheiltes Asparagin heftig ein und bildet Bromoform, Di- und Tribromaceton, CO_2 , HBr , NH_4Br und eine bei 105—110° schmelzende Substanz (GUARESCHI, J. 1870, 187). Löslichkeit. 1 Thl. krystallisirten Asparagins löst sich

| | | | | | | | | |
|-----------------|-----|--------|-------|-------|-------|-------|------|------|
| | bei | 0° | 10,5° | 28° | 40° | 50° | 78° | 100° |
| in Thln. Wasser | | 105,26 | 55,86 | 28,32 | 17,45 | 11,11 | 3,58 | 1,89 |

(GUARESCHI). Löst sich nicht in kaltem, absolutem Alkohol.

Quantitative Bestimmung. Man kocht die in 100 ccm Wasser gelöste Substanz (50—300 mg Asparagin enthaltend) mit 10 ccm Salzsäure 1 Stunde lang und bestimmt die gebildeten Salmiak volumetrisch im Azotometer. Man überzeugt sich vorher, ob und wie viel Gas dieselbe Lösung mit Natriumhypobromit entwickelt, vor dem Kochen mit Salzsäure (SACHSSE, J. pr. [2] 6, 118). Oder man zerlegt mit Salzsäure, verdunstet zur Trockne, kocht den Rückstand mit SrCO_3 und fällt die conc. Lösung mit Kupferacetat. Der nach 12—24 stündigem Stehen in der Kälte filtrirte Niederschlag wird durch salpetrige Säure (aus Salpetersäure und Wasser) zerlegt und der frei werdende Stickstoff gemessen (SACHSSE, Chemie d. Farbstoffe, 1877. S. 264).

Verbindungen: DESSAIGNES, A. 82, 237. — $2\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_3 + \text{HCl}$. *Bildung.* Beim Erhitzen von HCl über wasserfreies Asparagin. — $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_3 \cdot \text{HCl}$. *Bildung.* Aus wasserfreiem Asparagin und HCl-Gas, oder durch Lösen von Asparagin in (1 Mol.) Salzsäure und Fällung mit Weingeist.

$\text{Ca}(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_3)_2$. Amorph. — $\text{Zn}(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_3)_2$ (DESSAIGNES, CHAUTARD). — $\text{Cd}(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_3)_2$. Prismen. — $\text{Hg}(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_3)_2$ (?); — $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_3 + 2\text{HgCl}_2$. — $\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_3)_2$. Blauer Niederschlag. Entsteht beim Fällung von Asparagin mit Kupferacetat. Fast unlöslich in kaltem Wasser. — $\text{Ag}(\text{C}_4\text{H}_7\text{NO}_3)$; — $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{AgNO}_3$ (D., CH.).

Asparaginähnliche Substanz $\text{C}_5\text{H}_{16}\text{N}_3\text{O}_6$ in den Wickensamen: RITTE, J. pr. [2] 7, 374.

Anhydroasparaginsäure $\text{C}_4\text{H}_5\text{NO}_3 = \text{CH} \begin{smallmatrix} \text{NH} \\ \diagup \text{CO} \diagdown \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \\ \diagdown \text{CO}_2\text{H} \end{smallmatrix}$. *Bildung.* Entsteht, neben

methyliumjodür, wenn eine Lösung von Asparagin in Kalilauge mit Holzgeist u. A. einige Zeit in der Kälte stehen bleibt (GRIESS, B. 12, 2118). $\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_3 + \text{HCl} = \text{C}_4\text{H}_5\text{NO}_3 + \text{N}(\text{CH}_3)_4\text{J} + 3\text{HJ}$. — Vierseitige Blättchen (aus kochendem Wasser). Löslich in kaltem Wasser, ziemlich reichlich in kochendem; in Alkohol weniger löslich. In Wasser, fast unlöslich in Aether. Schmilzt beim Erhitzen. Schmeckt stark sauer.

$\text{Ba}(\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_3)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$. Blättchen; ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. — $\text{Ag}(\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_3)$. Kleine Nadeln oder Blättchen, ziemlich leicht löslich in heißem Wasser. — $\text{Ag}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_3$. Amorpher, in Wasser unlöslicher Niederschlag. Entsteht beim Fällung der Säure mit ammoniacalischer Silberlösung.

Thiobernsteinsäure $\text{C}_4\text{H}_6\text{S}_2\text{O}_2$. *Bildung.* Das Kaliumsalz entsteht beim Erhitzen von bernsteinsaurem Phenol mit einer Lösung von krystallisirtem Kaliumsulfhydrat in absol. Alkohol (WESELSKY, B. 2, 520). — Das Kaliumsalz $\text{K}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2\text{S}_2$ bildet rhombische Krystallnadeln. Es löst sich leicht in Wasser, Alkohol, Aether. Die Lösung zersetzt sich beim Stehen. Die freie Thiobernsteinsäure existirt nicht. Man erhält das Kaliumsalz mit HCl, so entweicht H_2S , und die Flüssigkeit enthält Sulfosuccinylsäure.

$\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2\text{S} = \text{CH}_2 \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \diagup \text{CO} \diagdown \end{smallmatrix} \text{S}$, das durch Aether ausgezogen werden kann. Sulfosuccinylsäure bildet grofsblättrige Krystalle, löst sich leicht in Wasser, Alkohol, Aether. Schmilzt bei 100°. Giebt mit Kupfervitriol sofort einen Niederschlag von CuS . —

Sulfobernsteinsäure $\text{C}_4\text{H}_6\text{SO}_7 = \text{CH}_2 \begin{smallmatrix} \text{CO}_2\text{H} \\ \diagup \text{HSO}_3 \end{smallmatrix} \text{CH} \begin{smallmatrix} \text{CO}_2\text{H} \\ \diagdown \end{smallmatrix}$. *Bildung.* Aus Bernsteinsäure und SO_3 (FEHLING, A. 38, 285); aus schwefelsaurem Silber und Succinylsäure.

MUS. KÄMMERER, A. 131, 167); bei der Oxydation von Thioäpfelsäure $C_4H_4SO_4$ mit ertersäure (CARIUS, A. 129, 9). — Beim Kochen von Fumarsäure (CREDNER, Z. 1870, 77) Maleinsäure (MESSEL, A. 157, 15) mit einer Lösung von Kaliumsulfid. — *Dar-*ung. Man leitet SO_2 über abgekühlte Bernsteinsäure, lässt einige Stunden bei 40—50° n, verdünnt mit Wasser und setzt so lange $BaCO_3$ zu, bis keine Schwefelsäure mehr in ag ist. Dann fällt man mit Bleizucker. Bernsteinsaures Blei bleibt gelöst, das Bleisalz der säure fällt aus (FEHLING). — Man kocht einige Stunden lang 23,2 g Maleinsäure mit 110 cem Kaliumsulfidlösung (mit 100 g K_2CO_3 und 400 cem H_2O bereitet). Beim Verdunsten krystallisiert H_2SO_4 (MESSEL).

Die freie Sulfobernsteinsäure ist ein Syrup, der im Exsiccator allmählich zu undeut- n, zerfließlichen Krystallen erstarrt. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether. Ilt beim Schmelzen mit Kali in SO_2 und Fumarsäure. Bei langem Kochen mit conc. Aetzkali entstehen SO_2 , Oxalsäure, Essigsäure und Sulfoessigsäure. — Drei- che Säure.

Salze: FEHLING; MESSEL.

$NH_4.C_4H_3SO_7 + H_2O(F) = K_2.C_4H_3SO_7 + H_2O; = K_2H.C_4H_3SO_7 + 2H_2O; = KH_2.C_4H_3SO_7 + Ba_2.C_4H_3SO_7$, wenig löslich in kaltem Wasser. — $Pb_2.C_4H_3SO_7 + 2H_2O$. Nieder- g, wenig löslich in Wasser, leicht in Essigsäure. — $Pb_2.C_4H_3SO_7 + PbO$. Wird durch s des sauren Ammoniaksalzes mit Bleizucker erhalten (F.). — $Pb_2.C_4H_3SO_7 + 2PbO$. ht durch Fällen des neutralen NH_3 -Salzes mit Bleizucker (CR.). — Unlöslich. — $Ag_3.C_4H_3SO_7$. er Niederschlag, wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in Salpetersäure und daraus durch miak nicht fällbar (M.).

Isobernsteinsäure (Aethylidenbernsteinsäure) $CH_3CH(CO_2H)_2$. *Bildung.*

Zerlegen von α -Cyanpropionsäure mit Kali (WICHELHAUS, Z. 1867, 247). — Aus rblidenchlorid CH_3CCl_2 und alkoholischem Cyankalium entsteht bei 160—180° das der gewöhnlichen Bernsteinsäure (ERLENMEYER, Z. 1867, 593; SIMPSON, Z. 673). — Aus Natriummalonsäureester $CHNa(CO_2C_2H_5)_2$ und Jodmethyl entsteht Iso- leinsäureester. (ZÜBLIN, B. 12, 1112). — *Darstellung.* 50 g α -Chlorpropionsäureester, reines Cyankalium mit 200 g Wasser werden in gelindem Sieden erhalten und häufig um- zelt. Man neutralisirt genau mit Schwefelsäure, verdunstet fast zur Trockne und zieht Cyanpropionsäure mit Aether aus. Letztere wird durch Kochen mit Kali zerlegt, die g mit starker Schwefelsäure übersättigt und mit Aether ausgeschüttelt. Die rohe Isobern- are fällt man mit Bleizucker und zerlegt das Bleisalz mit H_2S (BYK, J. pr. 2 1, 19). — t man alkoholisches Cyankalium an, so entsteht keine Isobernsteinsäure, sondern äure und Parakrylsäure $(C_3H_3O_2)_x$ (KRESTOWNIKOW, B. 10, 409; ZK. 9, 115).

ängliche Prismen, sublimirt unter 100° in Tafeln. Schmelzp.: 130°. Löst sich in hln. kaltem Wasser, (WICHELHAUS); in 1,5 Thln. Wasser bei 15° (RICHTER, Z. 452). Zerfällt bei der Destillation völlig und leicht in CO_2 und Propionsäure. Das unsalz giebt mit Eisenchlorid keinen Niederschlag. (Unterschied von gewöhnlicher leinsäure).

alze: BYK. — $Na_2.C_4H_4O_4 + 4H_2O; = NaHC_4H_4O_4 + H_2O; = K_2.C_4H_4O_4 + 2H_2O; H_2O_4; = Ca.C_4H_4O_4 + 1/2 H_2O$ (RICHTER fand $1 1/2 H_2O$); — $Ba.C_4H_4O_4 + 2H_2O$ R. — $Zn.$ — $Pb.C_4H_4O_4 + H_2O$. Niederschlag, schwer löslich in Wasser, leicht in cher. — $Ag_2.C_4H_4O_4$. Schwerer, körniger Niederschlag, der beim Schütteln mit Wasser in rystallinische Masse übergeht (charakteristisch KRESTOWNIKOW).

ethylester $(C_2H_5)_2C_4H_4O_4$. Siedep.: 196,5° (cor.) (KRESTOWNIKOW). Spec. Gew. 21 bei 22° (gegen Wasser von 15°) (CONRAD, BISCHOFF, A. 204, 146).

romisobernsteinsäure $C_4H_3BrO_4$. *Bildung.* Aus Isobernsteinsäure, Wasser und bei 100° (BYK). — Zerfließliche Prismen.

ren $C_4H_4O_4$.

rensweinsäure $CH_3CH(CO_2H)CH_2CH_2CO_2H$. *Bildung.* Bei der trocknen Destillation ein-säure, Traubensäure und des Weinstens. Aus Weinsäure oder Traubensäure conc. HCl bei 180° (GEUTHER, RIEMANN, Z. 1869, 318). Bei der Destillation von rin-säure (MOLDENHAUER, A. 131, 340). Bei der Reduktion von Itakonsäure, Citra- ure und Mesakonsäure mit Natriumamalgam (KEKULÉ, A. Spl. 1, 338, Spl. 2, 95). Zerlegen von Cyanpropylen $C_3H_3(CN)_2$ mit rauchender Salzsäure (SIMPSON, A. 121, 161). Erhitzen von Jodallyl mit 2 Mol. Cyankalium und Alkohol auf 100° und Zerlegen mit Kali (CLARK, A. 191, 37). $C_3H_3J + 2KCN + KOH + 3H_2O = K_2.C_4H_4O_4 + KJ H_2$. — Aus β -Cyanbuttersäure und Kali (WISLICENS, A. 165, 93). Beim Schmelzen unmit- mit Aetzkali (HLASIWETZ, BARTH, A. 138, 73). Aus Brenztraubensäure, d. Erhitzen für sich auf 170°, oder mit Salzsäure auf 100°, oder beim Kochen mit

wenig Baryt. — Beim Kochen von α - oder β -Methylacetbernsteinsäureäther $C_7H_8O_4$ mit conc. alkoholischem Kali. 1. $C_7H_8O_4.C(CH_3).CO_2.C_2H_5 + 3KOH = K_2C_6H_5O_4 + 2C_2H_5O$ (KRESSNER, A. 192, 138); — 2. $C_7H_8O_4.CH.CO_2.C_2H_5 + 3KOH = K_2C_6H_5O_4 + 2C_2H_5O$ (CONRAD, A. 188, 227). — *Darstellung.* 40 g Brenzweinsäure werden 15—20 Min. lang geschmolzen, dann stärker erhitzt, bis saure Dämpfe eintreten. Die geschmolzene Masse wird mit 400 g heißem Bimsteinpulver gemengt und aus einer damit angefüllten Retorte, anfangs langsam (im Ganzen 8—9 Stunden lang), destilliert (Z. 1870, 371). Das Destillat löst man in 3—4 Vol. Wasser, filtriert und verdunstet im Wasserbade. Aus der Mutterlauge der Säure stellt man das in kaltem Wasser schwer lösliche saure Kaliumsalz dar und krystallisiert es aus schwachem Alkohol um. Es giebt sich durch Handeln mit Schwefelsäure und Aether freie Brenzweinsäure (BOURGOIN, A. ch. [5] 12, 100 Thle. Weinsäure werden in 100 Thln. heißer Essigsäure gelöst und die Lösung im freiem Feuer bis zum Syrup eingedampft. Nach einigen Tagen krystallisiert Brenzweinsäure (SACC, Z. 1870, 432).

Kleine sternförmig gruppirte (trikline, RAMMELSBERG, P. 108, 519) Prismen. Siedep. 112°. Spec. Gew. = 1,4105 (SCHRÖDER, B. 13, 1072). Zerfällt bei raschem Erhitzen oberhalb 200° völlig in Anhydrid und Wasser. Bei längerem Erwärmen auf 150° entstehen daneben CO_2 und Buttersäure (CLAUS, A. 191, 48). Löslich in Wasser von 20° (ARPPE). Leicht löslich in Alkohol und Aether. Die wässrige Lösung zerfällt, bei Gegenwart von Uranoxyd, an der Sonne in CO_2 und Buttersäure (SACC, A. 133, 253). — Beim Erhitzen von 1 Thl. Brenzweinsäure mit 2,4 Thln. Brom und 5 Thle. Wasser auf 130° entsteht Bromcitronensäureanhydrid $C_6H_5BrO_3$. Weiße Krystalle. 5 Thle. Brom und 8 Thle. Wasser an, so erhält man CO_2 und C_2H_5Br .

Salze: ARPPE, A. 66, 79; vergl. CLAUS, A. 191, 41. — $(NH_4)_2.C_5H_8O_4$ (ARPPE, A. 229). Geht selbst beim Verdunsten im Vacuum (KEKULÉ) in das saure Salz über. $C_5H_8O_4$. Blätter (GEUTHER, RIEMANN; KEKULÉ; ARPPE). Krystallisiert monoklin (RAMMELSBERG, J. 1855, 478). — $Na_2.C_5H_8O_4 + 6H_2O$ (ARPPE; HLASIWETZ, BARTH). — $Na.C_5H_8O_4 + H_2O$. — $KH.C_5H_8O_4$. Monoklin (RAMMELSBERG). — $Be.C_5H_8O_4 + 3H_2O$ und $+ 6H_2O$ (rhombische Krystalle). — $Ca.C_5H_8O_4 + 2H_2O$. Löslich in 100 Thl. dem Wasser; — $Ca(H.C_5H_8O_4)_2 + 4C_5H_8O_4 + 4H_2O$. — $Ba.C_5H_8O_4 + 2H_2O$. Leicht löslich. — $Ba(C_5H_8O_4)_2 + H_2O$. Krystallisiert auch mit $3H_2O$ und $4H_2O$ (GEUTHER, RIEMANN). — $Zn.C_5H_8O_4 + 3H_2O$. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Cd.C_5H_8O_4 + 2H_2O$ und $+ 3H_2O$. — $Al(OH).C_5H_8O_4$. Schmelzpunkt. — $Pb.C_5H_8O_4 + 2H_2O$. In kaltem Wasser fast unlöslich, etwas löslich in siedendem Wasser. — $Pb.C_5H_8O_4 + 2PbO$. — $Bi(OH)_2(C_5H_8O_4)$ (?). — $UO_2.C_5H_8O_4 + 3H_2O$. — $Fe(OH)(C_5H_8O_4) + 2H_2O$. — $Ni.C_5H_8O_4 + 2H_2O$; — $Ni(C_5H_8O_4)_2 + 4H_2O$. — $Cu.C_5H_8O_4 + 2H_2O$. — $Ag_2.C_5H_8O_4$. Schleimiger Niederschlag, löslich in siedendem Wasser, leichter in Ammoniak und daraus in mikroskopische Krystalle krystallisierend.

Aethylester $(C_2H_5)_2.C_5H_8O_4$. Siedep. bei 218° unter Zersetzung. Spec. Gew. bei 18,5° (MALAGUTI, A. 25, 274).

Anhydrid $C_6H_8O_3$. *Bildung.* Bei längerem Erhitzen von Brenzweinsäure aus (1 Mol.) Brenzweinsäure und (2 Mol.) P_2S_5 (BÖTTINGER, B. 11, 1352). — Siedep. (ARPPE), 244,9° (cor.) (LEBEDEW, A. 182, 329). Schwerlöslich in Wasser.

Imid $C_5H_8O_2.NH$. *Bildung.* Bei der Destillation von saurem brenzweinsäurehaltigem Ammoniak (ARPPE, A. 87, 230, vgl. BIFFI, A. 91, 105). — Rhombische, Tafeln. Löslich in Wasser und noch leichter in Alkohol, Aether. Schmelzpunkt nicht unzersetzt über 280°.

Nitril (Propylencyanid) $C_8H_8H_2=CH_3.CH(CN).CH_2(CN)$. *Bildung.* Aus Propylen $C_3H_6.Br_2$ und alkoholischem Cyankalium bei 150°. (SIMPSON, A. 121, 2053). — Chlorallyl und alkoholischem Cyankalium, in der Kälte, neben anderen Produkten (B. 12, 2053). — Siedep.: 255—263° (cor.) (LEBEDEW, A. 182, 327); 252—254°. Erstarrt im Kältegemisch und schmilzt dann bei +12° (P.) Löslich in Wasser und Aether.

Substitutionsprodukte. Dieselben entstehen durch Anlagerung von Halogensäuren oder Haloidsäuren an Ita-, Citri- und Mesakonsäure $C_6H_8O_4$. Sie werden durch Erhitzen in Ita-, Citra-Mesachlorbrenzweinsäure u. s. w. unterschieden, je nach ihrer Abstarbung.

Itachlorbrenzweinsäure $C_6H_7ClO_4$. *Bildung.* Itakonsäure wird mit dem gleichen Gewicht sehr conc. Salzsäure 3 Stunden lang auf 130° erhitzt (SWARTS, Z. 1869, 23). Warzen (aus Wasser). Schmelzpunkt: 140—145°. Siedet nicht unzersetzt bei 225—230° beim Erhitzen im trocknen Luftstrome auf 150° in das Anhydrid über. Bei

Kalk, Baryt (oder bloß mit Wasser) entsteht Parakonsäure $C_5H_7O_4$, die aber Itamalsäure $C_5H_7O_5$ übergeht. Ammoniak spaltet die Itachlorbrenzweinsäure und Mesakonsäure $C_5H_7O_4$. Silberoxyd erzeugt Parakonsäure $C_5H_7O_4$.

ylester $(C_2H_5)_2.C_5H_7ClO_4$. Siedet bei $250-252^\circ$ unter Entwicklung von etwas

oder Citrachlorbrenzweinsäure $C_5H_7ClO_4$. *Bildung.* Mesakonsäure ver-
ch mit (20 Thl. bei 0° gesättigter) HCl bei 140° zu $C_5H_7ClO_4$. (FITTIG, A. 188,
rts, Z. 1866, 724). Dieselbe Säure entsteht aus Citrakonsäureanhydrid und rauch.
in der Kälte. — Tafelförmige oder blättrige Krystalle. Schmelzp.: 129° . Zerfällt
hen mit Wasser in HCl und Mesakonsäure, durch Kochen mit Alkalien in
und Methakrylsäure $C_4H_6O_2 (= C_5H_7ClO_4 - CO_2 - HCl)$.

ichlorbrenzweinsäure $C_5H_7Cl_2O_4$. Krystalle (SWARTS, Z. 1865, 55).

adichlorbrenzweinsäure $C_5H_7Cl_3O_4$. *Bildung.* Eine Lösung dieser Säure entsteht
igen von wässriger Citrakonsäure mit Chlor, an der Sonne (SWARTS, J. 1873, 582). —
n Erwärmen mit Wasser in Chloreitramalsäure $C_5H_7ClO_6$ über. Zerfällt bei der
n in HCl und Chloreittrakonsäureanhydrid. Beim Kochen des Natriumsalzes
tung in CO_2 , HCl und Chlormethakrylsäure ein.

rombrenzweinsäure $C_5H_7BrO_4$. *Bildung.* Aus Itakonsäure und bei 0° ge-
Bromwasserstoffsäure, in der Kälte (FITTIG, A. 188, 73), oder bei 160° (SWARTS,
722). — Kleine monokline Krystalle. Schmelzp.: 137° , siedet gegen 250° unter
g. Zerfällt bei Kochen mit Soda oder $CaCO_3$ rasch in HBr, Itakonsäure und
re. Dieselbe Zersetzung erfolgt bei 6–7stündigem Kochen der Säure mit
Leicht löslich in heissem Wasser.

ylester $(C_2H_5)_2.C_5H_7BrO_4$. *Bildung.* Aus der Säure und Alkohol bei 110° .
tigen einer alkoholischen Lösung der Säure mit HCl entsteht Itachlorbrenz-
rester. (SWARTS). — Siedet bei $270-275^\circ$ unter theilweiser Zersetzung.

abrombrenzweinsäure $C_5H_7BrO_4$. *Bildung.* 1 Vol. Citrakonsäureanhydrid
Tage lang mit 1–1½ Vol. HBr (bei 0° gesättigt) in der Kälte stehen. Bildet
aus Mesakonsäure und rauch. HBr bei 140° (FITTIG, A. 188, 77). — Grosse
e Krystalle. Schmelzp.: 148° . Zersetzt sich wenig Grade darüber. Zerfällt beim
mit überschüssiger Soda in HBr , CO_2 und Methakrylsäure. Das Silbersalz, mit
auf 130° erhitzt, zerfällt in $AgBr$, CO_2 und Allylen, das die ammoniakalische
orürlösung fällt. (BOURGOIN, Bl. 28, 459).

ibrombrenzweinsäure $C_5H_7Br_2O_4$. *Darstellung.* Man übergießt 200 g. Itakon-
200–250 cem. Wasser und giebt 250 g. Brom hinzu (KEKULÉ, A. Spl. 1, 339).
tallkrusten. Leicht löslich in Alkohol und Aether, sehr leicht in Wasser. —
ei der Destillation in HBr und Bromitakonsäure $C_5H_7BrO_4$ (SWARTS, J.
4). Wird von Natriumamalgam in Brenzweinsäure übergeführt. Beim Kochen
chüssiger Soda entsteht Akonsäure $C_5H_7O_4$. — Itadibrombrenzweinsäure giebt,
erschiede von der Citra- und Mesasäure, leicht beide Bromatome ab. Beim
mit Silberoxyd entsteht Itaweinsäure $C_5H_7O_6$ (KEKULÉ). Beim Erhitzen mit
sich KBr, Jod und Itakonsäure (SWARTS, Z. 1865, 54).

idibrombrenzweinsäure. $\begin{matrix} CH_3.CH.CO_2H \\ CBr_2.CO_2H \end{matrix}$ *Bildung.* Aus Citrakonsäure und
EKULÉ, A. Spl. 2, 96). — *Darstellung.* Man vermengt 4 Thle. Citrakonsäure mit
Wasser und 5 Thln. Brom (KRUSEMARK, FITTIG, A. 206, 2). — Blumenkohlartige, un-
krystallinische Massen. Schmilzt bei langsamem Erhitzen, unter Zersetzung bei
bei raschem Erhitzen bei 204° (K., F.). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol
er. 100 Thle. der wässrigen Lösung halten bei 13° 57,04 Thle. Säure (FITTIG,
45). — Zersetzt sich bei der Destillation in HBr, H_2O und Bromcitrakonsäure-
— Zerfällt beim Kochen mit 5 Thln. Wasser oder mit (2 Mol.) Sodalösung in
Brommethakrylsäure und Propionaldehyd (KRUSEMARK, FITTIG; vgl. FRIEDRICH,
56). — $Ca.C_5H_4Br_2O_4$. Krystallpulver; ist, einmal gefällt, wenig löslich in Wasser.

Anhydrid $C_5H_4Br_2O_3$ entsteht aus Citrakonsäureanhydrid und Brom. Es zer-
Erhitzen in HBr und Bromcitrakonsäureanhydrid (KEKULÉ).

idibrombrenzweinsäure $\begin{matrix} CH_3.CBr.CO_2H \\ CHBr.CO_2H \end{matrix}$ Mesakonsäure verbindet sich mit
werer als Citrakonsäure und erst beim Erwärmen (KEKULÉ, A. Spl. 2, 102). —

Warzen. Schmelzp.: 170° ; 100 Thl. der wässrigen Lösung halten bei 13° 24,11 Th (FITTIG, A. 188, 86). Zerfällt beim Kochen mit 5 Thln. Wasser in Bromcitronensäure (und Wasser); daneben entstehen etwas HBr und Propionaldehyd; beim Koch (2 Mol.) Sodalösung entstehen Brommethakrylsäure, Isobrommethakrylsäure CO_2 , H und etwas Propionaldehyd (KRUSEMARK, FITTIG).

Tribrombrenzweinsäure $\text{C}_5\text{H}_5\text{Br}_3\text{O}_4$. Beim Erhitzen von Brenzweinsäure oder 2 Mol. Brom (mit oder ohne Zusatz von Wasser) auf 120° entstehen Bromcitronensäureanhydrid und Pentabrommethylacetat, neben einigen anderen Körpern lässt sich daher annehmen, dass zunächst eine Dibrombrenzweinsäure entsteht, aber, nach Art der Citra- und Mesasäure, in HBr und Bromcitronensäureanhydrid spalten wird. Erst bei Anwendung von 3—5 Mol. Brom (unter Zusatz von Wasser) ein Substitutionsprodukt: Tribrombrenzweinsäure (LAGERMARCK, Z. 1870, 299). — gonale Prismen. Sublimirt oberhalb 240° ohne zu schmelzen.

$\text{Ag}_2\text{C}_5\text{H}_5\text{Br}_3\text{O}_4$. Niederschlag unlöslich in Wasser.

Itajodbrenzweinsäure $\text{C}_5\text{H}_7\text{JO}_4$. *Bildung.* Aus Itakonsäure und 1 Mol. J auf 150° . Bei überschüssigem HJ entsteht Brenzweinsäure. — Warzen. Schmelzp. (SWARTS, Z. 1866, 722).

Brenzweinsulfonsäure $\text{C}_5\text{H}_8\text{SO}_7$. *Bildung.* Ita-, Citra- und Mesakonsäuren binden sich, bei mehrstündigem Kochen, direkt mit neutralem Kaliumsulfid und wie es scheint, eine und dieselbe Brenzweinsulfonsäure (WIELAND, A. 157, 34). — freie Säure krystallisirt schwer und löst sich sehr leicht in Wasser. Dreibasisch. beim Schmelzen mit überschüssigem Aetzkali eine Säure $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_8$ (Itamalsäure?)

$\text{Ca}_3(\text{C}_5\text{H}_8\text{SO}_7)_2 + 7\text{H}_2\text{O}$. Krystallinisch, schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in k. unlöslich in Alkohol. Hält bei 160° 1 Mol. H_2O zurück, das bei 180° entweicht.

2. Normale Brenzweinsäure (Glutarsäure). $\text{CO}_2\text{H}.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{CO}_2\text{H}$. *Bildung.* Beim Zerlegen von normalem Propylencyanid mit Salzsäure (REBOUL, A. ch. [5] 14 MARKOWNIKOW A. 182 341). — Aus Glutansäure $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ und HJ bei 120° . (Dr. J. pr. [2] 5, 338). — Aus Acetglutarsäureester $\text{C}_7\text{H}_8(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}_8$ und conc. alkohol. Kali (WISLICENUS, LIMPACH, A. 192, 128). — *Darstellung.* Man erhitzt 3—4 Stunden auf 100° 1 Vol. normales $\text{C}_3\text{H}_6\text{Cy}_2$ mit $1\frac{1}{2}$ Vol. rauchender Salzsäure, verdunstet im Wasserbade und zieht die Säure mit absol. Alkohol aus. Die alkoholische Lösung wird, nach von Baryt, abdestillirt. (REBOUL).

Große, monokline Prismen. Schmelzpunkt $97,5^{\circ}$. Siedet fast unzersetzt bei 302° (MARKOWNIKOW). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether. 1 Thl. Säure löst sich in 1,20 Thl. Wasser von 14° (R.) — $(\text{NH}_4)_2\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4$ (R.); — $\text{NH}_4.\text{H}.\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4$. rhombische Krystalle (R.). — $\text{Na}_2\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. (über H_2SO_4 getrocknet); — $\text{NaH}.\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ (R.). — $\text{K}_2\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$; — $\text{KH}.\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4$ (R.). — $\text{Mg}.\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$ (R.). — $\text{Ca}.\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$. Löslich in 1,7 Thln. Wasser von 16° . (R.). — $\text{Ba}.\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$. Nadeln leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (R.). — $\text{Zn}.\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4$. Nadeln. 1 Thl. Salz löst sich in 102 Thln. Wasser von 18° . Die kaltgesättigte Lösung giebt beim Erhitzen einen kräftigen Niederschlag, aus charakteristischen mikroskopischen Tafeln bestehend (MARKOWNIKOW). $\text{Pb}.\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$. Krystallinischer Niederschlag (R.). — $\text{Cu}.\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ (R.). — $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4$. Krystallisirt aus heißem Wasser in feinen Nadeln.

Aethylester $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4$. Siedep.: $236,5\text{—}237^{\circ}$ (cor.); spec. Gew. = 1,025 bei 20°

Aethylbrenzweinsäure $\text{C}_2\text{H}_5.\text{H}.\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4$. — *Bildung.* Aus dem Anhydrid und Alkohol in der Kälte (MARKOWNIKOW, Z. 9, 283). — Dicker Syrup, in Wasser und Aether löslich. Das Baryumsalz ist amorph, in Wasser und Alkohol leicht löslich.

Chlorid $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4.\text{Cl}_2$. Siedep.: $216\text{—}218^{\circ}$ (REBOUL).

Anhydrid $\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_3$. *Bildung.* Aus dem Silbersalz und Chloracetyl oder längeres Erhitzen der Säure (MARKOWNIKOW Z. 9, 283). — *Darstellung.* Man digerirt brenzweinsaures Silber mit einer ätherischen Lösung von Chloracetyl, verdunstet den Aether, destillirt den Rückstand. Das bei $250\text{—}287^{\circ}$ Uebergehende wird wiederholt aus heißem Aether krystallisirt. — Dünne Nadeln. Schwer löslich in kaltem Aether. Schmelzp.: 54° . Siedet unter theilweiser Zersetzung bei $282\text{—}287^{\circ}$.

Dibrombrenzweinsäure $\text{C}_5\text{H}_6\text{Br}_2\text{O}_4$. *Bildung.* Durch Erhitzen von 7,2 g. Brenzweinsäure, 18 g. Brom und 15 ccm Wasser auf 100° . (REBOUL, BOURGOIN. Bl. 2). Daneben entstehen CO_2 , Dibrombernsteinsäure und Tetrabromäthan (Schmelzp.: 54°). Erhitzt man das Gemenge auf 120° , so bilden sich nur Dibrombernsteinsäure und Dibrombrenzweinsäure schmilzt bei $101\text{—}102^{\circ}$.

Glutaminsäure (Amidobrenzweinsäure). $\text{C}_5\text{H}_9\text{NO}_4 = \text{C}_5\text{H}_7(\text{NH}_2)\text{O}_4$. *Vorkommen.*

kelrübensaft als eine Amidverbindung, welche erst beim Kochen mit Salzsäure glutaminsäure liefert (SCHULZE, B. 10, 85). Daher auch in Runkelrübenmelasse (LER, B. 2, 296). In gleicher Verbindungsform in den Kürbiskeimlingen (SCHULZE, B. 10, 780) und in Wickenkeimlingen (GORUP, B. 10, 780).

Darstellung. Beim Kochen von Pflanzenalbuminaten mit verd. Schwefelsäure (RITTHAUSEN, Z. 1867, 93 und 286). Beim Kochen von Casein mit Salzsäure und Zinnchlorür (mit Schwefelsäure) (HLASIWETZ, HABERMANN, A. 169, 157). — **Darstellung.** 1 Thl. Mucedin (den in Alkohol von 82% löslichen Bestandtheil des Roggenbrotes (SCHULZE, Z. 1867, 288) mit 3 Thln. Schwefelsäure und 6 Thln. Wasser 20–24 Stunden kühler. Die filtrirte Flüssigkeit wird mit Kalk übersättigt, filtrirt und auf $\frac{1}{2}$ eingedunstet.

Den gelösten Kalk entfernt man durch Oxalsäure, die überschüssige Oxalsäure durch Blei endlich durch H_2S . Beim Eindampfen krystallisirt erst Tyrosin, dann glutaminsäure (RITTHAUSEN, Z. 1867, 286; 1868, 528) Ausbeute: 25–30% (RITTHAUSEN, B. 10, 314). — 500 g. fettfreies Casein werden mit 1 $\frac{1}{2}$ Liter reiner (geconcentrirter) Salzsäure übergossen, dazu 375 g. krystallisirtes Zinnchlorür gegeben und das Gemisch 2–3 Tage lang am Kühler gekocht. Hierauf wird das 10fache Vol. Wasser hinzugefügt, durch H_2S ausgefällt und das Filtrat zum Syrup im Wasserbade verdunstet. Die nach Abgeschiedenen Krystalle von salzsaurer Glutaminsäure werden abgesogen (HLASIWETZ, A. 169, 157). Ausbeute: bis zu 29%.

Physikalische Eigenschaften. Rhombische Krystalle (Rhombenoktaëder). 1 Thl. löst sich in 100 Thln. Wasser von 30–32° C. 32procent. und in 1500 Thln. 80procent. Alkohol. Die salpetersaure Lösung dreht rechts $[\alpha]_D = +34,7^\circ$. Schmelzpt.: 192° (SCHULZE, BARBIERI). Reducirt die alkalische Kupferlösung (HOFMEISTER, A. 189, 14). Wird von salpetriger Oxyglutarsäure $C_5H_8O_6$ übergeführt.

Salze. $C_2H_2NO_4$ (bei 100). Triklone Tafeln. Sehr schwer löslich in kalter conc. Salzsäure (HLASIWETZ, HABERMANN). — $HBr.C_2H_2NO_4$. Rhombische Krystalle.

Salze: HABERMANN, A. 179, 248. — $(NH_4)_2.C_2H_2NO_4$. Geht beim Trocknen bei 110–115° in H_2NO_4 über. — $Na.C_2H_2NO_4$. — $Ca(C_2H_2NO_4)_2$ (bei 120°). — $Ba.(C_2H_2NO_4)_2$. Emailartig; — $Ba.C_2H_2NO_4 + 6H_2O$. **Darstellung.** Kaltgesättigte Glutaminlösung wird mit Barytwasser versetzt und die Lösung über Schwefelsäure verdunstet. — Wawellitartige Gruppen (charakt.). — $Cu.C_2H_2NO_4 + 2\frac{1}{2}H_2O$. **Darstellung.** Eine siedende Lösung der sauren Verbindung mit $Cu(OH)_2$ gesättigt. — Blaue Krystalle. Löslich in 3400 Thln. kaltem und 400 Thln. warmem Wasser (HOFMEISTER). Eine alkalische Glutaminlösung löst $\frac{1}{2}$ Mol. CuO . — Ag_2 (bei 100°) sandiger Niederschlag.

Glutimide. $C_2H_2.C_2H_2NO_4$. **Darstellung.** Aus der Säure, Alkohol und Salzsäure wegen der gebildeten salzsauren Verbindung mit Silberoxyd (HABERMANN). — Krystallin. Schmelzpt.: 164–165°. Leicht löslich in Wasser und Weingeist von 50–60°. Schwer löslich in kaltem absoluten Alkohol. Unlöslich in Aether. Giebt beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 140–150° Glutimid.

Glutimid $C_2H_2N_2O_2 = C_2H_2(NH_2) \cdot \begin{smallmatrix} CO \\ \diagup \quad \diagdown \\ CO \end{smallmatrix} NH$. **Bildung.** Bei 4– bis 5stündigem Erhitzen von glutaminsaurem Ammoniak auf 185–195°; aus dem Ester und alkohol. Ammoniak bei 140–150° (HABERMANN). — Schiefprismatische Nadeln. 100 Thl. der Lösung halten bei 15,5° — 8,68 Thl. und bei 18° — 9,1 Thl. Glutimid. — HCl . — Nadeln. — $Ag.C_2H_2N_2O_2$. Krystallkörner.

Glutaminsäure $C_2H_2NO_4$. **Bildung.** Entsteht, neben Glutiminsäure, beim Kochen von Casein mit Barythydrat (SCHÜTZENBERGER, B. 8, 643). — Prismen. Schmelzpt.: 180°. Löslich in Wasser. Einbasische Säure.

Isobrenzweinsäure (Dimethylmalonsäure). $(CH_3)_2C(CO_2H)_2$. **Bildung.** Aus Isobuttersäure und Salzsäure (MARKOWNIKOW, A. 182, 336). — Vierseitige Prismen. Sublimirt gegen 120° in Nadeln. Bei 170° tritt Schmelzung und Zersetzung ein. Schwer löslich in Alkohol, ziemlich leicht in Wasser, noch schwerer als die isomeren Säuren. Oxydationsmittel wirken nur schwach ein. $C_2H_2O_4 + 3H_2O$. Warzen. Löst sich in 106 Thln. kaltem Wasser. — $Pb.C_2H_2O_4 + \frac{1}{2}H_2O$. Nadeln, völlig unlöslich in Wasser. Verwandelt sich beim Kochen mit Wasser in Schuppen. — O_2 . Kleine Nadeln, unlöslich in Wasser.

Isobrenzweinsäure (Aethylmalonsäure). $CH_3.CH_2.CH(CO_2H)_2$. **Bildung.** Aus Isobuttersäureester mit Kali. (WISLIZENUS, URECH, A. 165, 93; MARKOWNIKOW, A. 182, 320). — Die kalische Lösung der Säure wird mit Schwefelsäure übersättigt und mit Aether ausgeschüttelt. Die freie Säure färbt man mit $CuCO_3$ und zerlegt das umkrystallisirte Kupfersalz mit H_2S . — **Physikalische Eigenschaften.**

(WISLICENUS, URECH). — Bei der Einwirkung von Jodäthyl auf die Natriumverbindung des Malonsäureesters $\text{CHNa}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$ entsteht Aethylmalonsäureester (CONRAD, 204, 134).

Federartige Aggregate; bei langsamer Krystallisation entstehen lange, rhombische Prismen. Schmelzp.: $111,5^\circ$. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Zersetzt sich bei 160° völlig in CO_2 und Buttersäure. Die wässrige Lösung zersetzt sich gabel beim Eindampfen, namentlich bei Gegenwart von Säuren.

$\text{CaC}_5\text{H}_8\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$. Ist in heissem Wasser schwerer löslich als in kaltem (TUPOUR, Ba. $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4$ (bei 100°). Leicht löslich in Wasser. — $\text{Zn.C}_5\text{H}_8\text{O}_4 + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ (MARKOW) Krystallpulver, aus mikroskopischen, sechseckigen Tafeln bestehend (charakt.). Löslich in Thln. Wasser. — $\text{Pb.C}_5\text{H}_8\text{O}_4$. Krystallinischer Niederschlag. — $\text{Cu.C}_5\text{H}_8\text{O}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$. In 8 Thln. Wasser (WISLICENUS, URECH); leichter löslich in Wasser als das Cu-Salz der gewöhnlichen weinsäure. — $\text{Ag}_2\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4$. Niederschlag. — Die α -isobrenzweinsäuren Alkalien geben mit Chlorid keinen Niederschlag (Unterschied von gewöhnlicher Brenzweinsäure).

Aethylester $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4$. *Darstellung*. Aus dem Silbersalz und $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$. (MARKOW). — Siedep.: $199\text{--}201^\circ$ (M.); 207° ; spec. Gew. = 1,008 bei 18° (gegen Wasser 15°) (CONRAD). Beim Erhitzen im Rohr auf 350° wird Buttersäureester gebildet, Aldehyd, freie Buttersäure u. s. w. Mit Natriumalkoholat entsteht die Natriumverbindung $\text{CNa}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$. (CONRAD).

Bromisobrenzweinsäure $\text{CH}_3\text{CHBrCH}(\text{CO}_2\text{H})_2(?)$. *Bildung*. Aus Crotonsäure $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4$ und rauchender Bromwasserstoffsäure (CLAUS, A. 191, 79). — Nadeln. Schmelzp.: $148\text{--}149^\circ$.

5. Säuren $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4$.

1. **Adipinsäure** $\text{CO}_2\text{H}(\text{CH}_2)_4\text{CO}_2\text{H}$. *Bildung*. Bei der Oxydation von Sebacinsäure $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_4$ oder von Fetten (Schweinefett, Cocosnussöl u. s. w.) mit Salpetersäure entstehen zunächst Sebacinsäure, welche durch mehr Salpetersäure in Adipinsäure übergeht (LAURENT, A. ch. [2] 66, 166; BROMEIS, A. 35, 105; MALAGUZZI, ch. [3] 16, 84). Aus Schleimsäure (CRUM-BROWN, A. 125, 19) oder Zuckersäure (de la MÈTHE, A. 12, 1572) mit HJ und Phosphor bei 140° . — Aus Mukonsäure $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4$ und Natrium (MARQUARDT, B. 2, 385). Aus β -Iodpropionsäure und Silber bei $100\text{--}160^\circ$ (WISLICENUS, A. 149, 221). Bei der Oxydation von Campherphoron oder Isophoron mit Chromsäuregemisch (KACHLER, A. 164, 82). — *Darstellung*. Man kocht Sebacinsäure mit Salpetersäure, bis ein in Wasser leicht lösliches Säuregemisch entstanden ist. Dann verjagt man die Salpetersäure und krystallisiert die Adipinsäure aus Wasser um. Man schmilzt sie, pulverisiert sie und übergießt sie mit Aether, wobei sie sich löst, mit Hinterlassung von etwas Bernsteinsäure (Z. 1865, 300). —

Blätter oder platte Nadeln, Schmelzp.: $148\text{--}149^\circ$. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. 100 Thl. Wasser von 18° lösen 7,73 Thl. (nicht gereinigter) Säure (WIRZ, A. 104, 276).

Salze: ARPPE. — Das Ammoniumsalz krystallisiert in charakteristischen, rhombischen Krystallen. Beim Erhitzen auf $120\text{--}150^\circ$ entstehen ein bei $160\text{--}165^\circ$ schmelzender Körper (Adipinimid?). — $\text{Na}_2\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$. — $\text{K}_2\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4 + \text{K.C}_6\text{H}_8\text{O}_4$. — $\text{BaC}_6\text{H}_8\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$. — $\text{BaC}_6\text{H}_8\text{O}_4$. Krystallpulver. — $\text{Cd.C}_6\text{H}_8\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$. — $\text{Pb.C}_6\text{H}_8\text{O}_4$. Unlöslich. — Das Eisenoxydsalz ist ein braunrother, flockiger Niederschlag. — Cu. Grüner Niederschlag. — $\text{Ag}_2\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4$. Unlösliches Pulver.

Aethylester $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4$. Siedet unzersetzt bei 245° . (ARPPE).

Monobromadipinsäure $\text{C}_6\text{H}_9\text{BrO}_4$. *Bildung*. Aus Adipinsäure und (2 At.) Brom bei 160° (GAL, GAY-LUSSAC, A. 155, 250). — Fest. Wird durch Wasser theilweise gelöst. Geht beim Kochen mit Alkalien in Adipomalsäure $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$ über.

Dibromadipinsäure $\text{C}_6\text{H}_8\text{Br}_2\text{O}_4$. *Bildung*. Aus Adipinsäure und (4 At.) Brom bei 160° . (GAL, GAY-LUSSAC). — Pulvrige Masse. Löst sich leicht, aber nicht in Wasser. Beim Erhitzen mit Wasser auf 150° entsteht Adipoweinsäure.

Eine isomere Dibromadipinsäure entsteht, neben Bromhydromukonsäure $\text{C}_6\text{H}_7\text{BrO}_4$, beim Eintragen von (1 Mol.) Brom in eine heisse, wässrige Lösung von Mukonsäure $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4$. (LIMPRICHT, A. 165, 265). Erst krystallisiert die Bromhydromukonsäure, dann die Dibromadipinsäure. — Nadeln. Schmelzp.: $115\text{--}122^\circ$. Zersetzt sich beim Erhitzen auf 100° . Geht beim Behandeln mit Silberoxyd oder Iod in Dioxyadipinsäure $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_6$ über.

Eine dritte Dibromadipinsäure bildet sich beim Behandeln einer warmen Lösung von Hydromukonsäure in Eisessig mit (1 Mol.) Brom (LIMPRICHT, A. 165, 27).

BON, B. 4, 627). — Kleine Nadeln, leicht löslich in Alkohol, Aether, heißem Wasser, weniger in kaltem. Schmilzt unter Zersetzung bei 175–190°. Beim Behandeln mit Peroxyd entsteht Mukonsäure $C_6H_6O_4$. Von Natriumamalgam wird sie in Hydromukonsäure übergeführt.

Tribromadipinsäure $C_6H_2Br_3O_4$. *Bildung.* Beim Versetzen einer heißen Hydromukonsäurelösung mit überschüssigem Brom (LIMPRICHT). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 171–180°. Geht beim Kochen mit Baryt in Trioxyadipinsäure $C_6H_4O_7$ über.

Tetrabromadipinsäure $C_6H_2Br_4O_4$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Hydromukonsäure mit (3 Mol.) Brom und Wasser auf 100°, im Rohr (LIMPRICHT). — Krystalle. Schmilzt bei 210–211° unter Schwärzung. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol. Die obigen Bromadipinsäuren entstehen aus Hydromukonsäure, welche durch Sauerstoffanlagerung in Adipinsäure übergeht.

2. Methyläthylmalonsäure $\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ C_2H_5 \end{matrix} \diagup (CO_2H)_2$. *Bildung.* Der Diäthylester entsteht durch abwechselndes Behandeln von Malonsäureester mit Natrium, Jodäthyl und Methyl. (CONRAD, BISCHOFF, A. 204, 146). — Prismen. Schmelzp.: 118°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Zerfällt beim Erhitzen in CO_2 und Methyläthylmalonsäure $C_5H_8O_4$.

$Ag_2.C_5H_8O_4$. In Wasser sehr schwer lösliches Krystallpulver.

Diäthylester $C_{10}H_{18}O_4 = C_6H_8O_4(C_2H_5)_2$. Flüssig. Siedep.: 207–208°. Spec. Gew. 0,994 bei 15°.

3. Isopropylmalonsäure $(CH_3)_2CH.CH(CO_2H)_2$. *Bildung.* Der Diäthylester entsteht aus Natriummalonsäureester und Isopropyljodür. $Na.CH(CO_2C_2H_5)_2 + C_3H_7J = Na.CH(CO_2C_2H_5)_2 + NaJ$. (CONRAD, BISCHOFF, A. 204, 144). — Prismen. Schmelzp.: 87°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Zerfällt bei 150° in CO_2 und Isopropylmalonsäure $C_7H_{12}O_4$.

$Ag_2.C_7H_{12}O_4$. Krystallpulver unlöslich in Wasser.

Diäthylester $C_{10}H_{18}O_4 = C_6H_8O_4(C_2H_5)_2$. Flüssig. Siedep.: 213–214°. Spec. Gew. 0,997 bei 20° (gegen Wasser von 15°).

Symmetrische Dimethylbernsteinsäure $\begin{matrix} CH_3.CH(CO_2H) \\ | \\ CH_3 \end{matrix}$. *Bildung.* Aus Isopropionsäure und Silberstaub bei 150–160° (WISLICENUS, B. 2, 720); beim Kochen α - β -Dimethylacethernsteinsäureester mit conc. alkoholischem Kali (HARDTMUTH, B. 12, 143). — Krystalle. Schmelzp.: 165–167°. (HARDTMUTH).

$Pb.C_6H_{10}O_4$. Flockiger Niederschlag. (WISLICENUS). — $Ag_2.C_6H_{10}O_4$ (HARDTMUTH).

Dichlordimethylbernsteinsäure $\begin{matrix} CH_3.CCl(CO_2H) \\ | \\ CH_3 \end{matrix}$. *Bildung.* Aus α -Dichlorisobuttersäure mit molekularem Silber. (BECKURTS, OTTO, B. 10, 1503). — Grosse, farblose Krystalle. Schmelzp.: 185°. Geht durch Natriumamalgam in die syrupartige Säure $C_6H_{10}O_4$ über.

Aethylbernsteinsäure $\begin{matrix} C_2H_5.CH(CO_2H) \\ | \\ CH_3 \end{matrix}$. *Bildung.* Beim Kochen von α -Aethylbernsteinsäureester $C_8H_{16}O_4$ mit conc. alkoholischem Kali (HUGGENBERG, A. 148). — Feine Prismen. Schmelzp.: 98°. Ausserordentlich leicht löslich in Wasser, Acet und auch in Aether.

$Ba.C_8H_{16}O_4 + 2H_2O$. Prismen. — $Ba.C_8H_{16}O_4$. Gummi. Wird aus der wässrigen Lösung in Alkohol pulvrig gefällt. — $Ag_2.C_8H_{16}O_4$. Pulver.

Aethylester $(C_2H_5)_2.C_6H_{10}O_4$. *Darstellung.* Durch mehrstündiges Erhitzen der Säure in absolutem Alkohol und einigen Tropfen conc. Schwefelsäure. — Siedep.: 222–225°.

α -Methylglutarsäure $\begin{matrix} CH_3.CH(CO_2H) \\ | \\ CH_2 \end{matrix}$. *Bildung.* Aus α -Methylglutarsäureester $C_8H_{16}O_4$ und conc. alkoholischem Kali. (WISLICENUS, B. 10, 190, 134). — Krystalle. Schmelzp.: 76°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether.

$Ag_2.C_8H_{16}O_4$. Amorph, in Wasser unlöslich. — Das Zinksalz ist zähe, amorph.

Paradipinsäure. *Bildung.* Aus Paradipimalsäure $C_8H_{16}O_4$ (Zersetzungsprodukt von Parakrylsäuren Natriums) und conc. HJ bei 170° (WISLICENUS, A. 174, 205). — $Zn.C_8H_{16}O_4 + 3H_2O$ (im Vacuum getrocknet). Klebrig-flockiger Niederschlag.

Derivate unbekannter Abstammung. Aldehyd $C_8H_{10}O_2$. *Bildung*. Aldehyd und Zinkspänen bei 100° (RIBAN, *B.* 18, 63). — Oel. Siedep.: $220-140-160^\circ$ bei 20 mm. Verbindet sich mit Alkalidisulfiten zu krystallinischen Verbindungen.

6. Säuren $C_7H_{12}O_4$.

1. **Pimelinsäure.** *Bildung*. Beim Schmelzen von Camphersäure mit Aetzkali (H. GRABOWSKY, *A.* 145, 207). — *Darstellung*. Je 15–20 g Camphersäure werden dreifachen Menge Aetzkali geschmolzen, bis Wasserstoffentwicklung eintritt. Dann wird das Feuer und erhitzt bis der kleinblasige, graue Schaum sich zu bräunen beginnt, blasig, flaumig wird. Man übersättigt die Schmelze mit H_2SO_4 , lässt stehen, filtriert ab und schüttelt mit Aether aus. Der Aether wird abdestilliert und der Rückstand mit Wasser gekocht, um flüchtige Fettsäuren zu entfernen. Dann neutralisiert man mit $CaCl_2$ hinzu und kocht auf, wodurch das Calciumsalz körnig krystallinisch (KACHLER, *A.* 169, 168).

Trikline Krystallkrusten. Schmelzp.: 114° . Sehr löslich in Wasser, Alkohol. Beim Schmelzen mit Aetzkali entsteht Buttersäure.

$(NH_4)_2.C_7H_{10}O_4$. — Aethylaminsalz $(NH_2.C_2H_5)_2.C_7H_{10}O_4$. Syrupöse Masse (KAMENSKI, *B.* 14, 170). — $Na_2.C_7H_{10}O_4$ (bei 130°). — $Mg.C_7H_{10}O_4$ (bei 180°). — $Ca.C_7H_{10}O_4$ (130°). Krystallpulver. 100 Thle. der wässrigen Lösung halten bei 9° 0,465 Thl. Siedehitze 0,245 Thle. Salz (BAUER, SCHULER, *J.* 1878, 734). — $Ba.C_7H_{10}O_4$ (bei 2° leicht löslich in Wasser. — $Cu.C_7H_{10}O_4$ (bei 160°). Grüner Niederschlag. — A. Niederschlag, löslich in viel Wasser.

Aethylester $(C_2H_5)_2.C_7H_{10}O_4$. Siedep.: $236-240^\circ$ (KACHLER).

Chlorid $C_7H_{10}O_2.Cl_2$. Siedet nicht unzersetzt bei 210° (K.).

Anhydrid $C_7H_{10}O_3$. *Bildung*. Bei der Destillation der Säure (KACHLER). Siedep.: $245-250^\circ$.

Es gelingt nicht ein Bromsubstitutionsprodukt der Pimelinsäure darzustellen.

Sulfopimelinsäure (?) $C_7H_{12}SO_7$. *Bildung*. Aus Sulfocamphersäure $C_8H_{10}SO_8$ Salpetersäure (spec. Gew. = 1,25) (KACHLER, *A.* 169, 181). — Krystalle, sehr kaltem Wasser. — $Ba_3(C_7H_9SO_7)_2$ (bei 130°), amorph, gummiartig.

2. **α -Pimelinsäure.** *Bildung*. Bei der Oxydation von Suberon $C_7H_{12}O_4$ (Säure $C_8H_{14}O_4$ und Kalk) mit conc. Salpetersäure (SCHORLEMMER, DALE, *A.* 199). Furonsäure $C_7H_8O_6$ mit Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor bei 200° (*B.* 10, 1358).

Lange feine Nadeln (aus Benzol) oder große, dünne rhombische Tafeln (aus Schmelzp.: 100° . 1 Thl. löst sich in 24 Thln. Wasser von 20° . Leicht löslich in Aether und heißem Benzol. Sublimiert unzersetzt. —

Salze: DALE, SCHORLEMMER. — $Ca.C_7H_{10}O_4$. Löslicher in kaltem, als in heißem Wasser. Die kalt gesättigte Lösung scheidet beim Kochen einen körnig-flockigen Niederschlag aus. — $Ba.C_7H_{10}O_4 + H_2O$. Tafeln, sehr löslich in Wasser. — $Ag_2.C_7H_{10}O_4$. Krystallinischer Niederschlag.

3. **Diäthylmalonsäure** $C(C_2H_5)_2.(CO_2H)_2$. *Bildung*. Der Diäthylester entsteht durch Behandeln von Malonsäureester mit 2 Mol. Natriumalkoholat und 2 Mol. Ethyljodid (CONRAD, *A.* 204, 138).

Prismen. Schmelzp.: 121° . 100 Thle. Wasser von 16° lösen 65 Thle. Säure. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Zerfällt bei $170-180^\circ$ in CO_2 und Diäthylester. — $Ca.C_7H_{10}O_4$. Wird aus der conc. Lösung des Ammoniaksalzes durch $CaCl_2$ beim Kochen krystallinisch gefällt. — Auch das Zinksalz ist ein krystallinischer Niederschlag. —

Diäthylester $C_{11}H_{20}O_4 = (C_2H_5)_2.C_7H_{10}O_4$. Flüssig. Siedep.: 223° . Spec. Gew. bei 16° (gegen Wasser von 15°).

4. **Isopimelinsäure.** *Bildung*. Beim Kochen von Amylenbromid mit Kaliumalkoholat und Alkohol (BAUER, SCHULER, *J.* 1878, 733). — Rhombische Krystalle. Schmelzp.: 104° . Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. — $Ca.C_7H_{10}O_4$. Krystallpulver. 100 Thle. der wässrigen Lösung halten bei 1° 0,334 Thle., bei 19° 0,401 Thle., bei Siedehitze 0,245 Thle. Salz. — $Ag_2.C_7H_{10}O_4$. Verändert sich nicht beim Kochen mit Wasser.

5. **Isobutylmalonsäure** $(CH_3)_2.CH.CH_2.CH(CO_2H)_2$. *Bildung*. Der Ätherester $C_{11}H_{20}O_4 = C_7H_{10}O_4.(C_2H_5)_2$ entsteht aus Natriummalonsäureester und Isobutyljodid.

BUCHHOFF, B. 13, 600). Der Ester siedet bei 225° ; spec. Gew. = 0,983 bei 15° . — Beim Behandeln mit Chlor liefert er den Chlorisobutylmalonsäureester $C_{11}H_{19}ClO_4 = C_4H_7Cl(CO_2C_4H_9)_2$. Siedep.: 245° . Spec. Gew. 1,094 bei 15° . Wird von Alkalien in Isobutyloxymalonsäure $C_7H_{12}O_5$ übergeführt.

1. Säuren $C_8H_{14}O_4$.

1. Korksäure. Bildung. Bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Kork (Quercus) (BRUGNATELLI), Oelsäure (LAURENT, A. 28, 238), Stearinsäure (BROMEIS, A. 89) Leinöl (SACC, A. 51, 226), Ricinusöl (TILLEY, A. 39, 166). — *Darstellung.* Man kocht 1 Thl. Ricinusöl (Wallrath, Oelsäure, Leinöl) mit (2 Thln.) allmählich zugesetzter Salpetersäure (spec. Gew. = 1,25), in einer geräumigen Retorte, kocht 2 Tage lang, gießt die Flüssigkeit ab und behandelt den Rückstand noch einmal in gleicher Weise. Die sauren Flüssigkeiten werden vom beigemengten, nicht flüchtigen, Oele getrennt, verdunstet und der krystallinische Rückstand mit kaltem Wasser gewaschen. Man krystallisiert ihn aus heissem Wasser um, schmilzt die erhaltenen Krystalle, pulvert sie und schüttelt sie wiederholt mit kleinen Mengen Aether, bis der Rückstand aus Wasser in Nadeln krystallisiert und also reine Korksäure ist. Die ätherischen Auszüge werden abdestillirt und der Rückstand aus Wasser umkrystallisiert. Zuletzt schießt Azelainsäure an. Verdunstet man jeden ätherischen Auszug für sich, so bemerkt man, dass die ersten Auszüge wesentlich ein in Wasser unlösliches Oel enthalten, das beseitigt. Dann folgen Auszüge, nur aus Azelainsäure bestehend, hierauf Gemenge dieser mit Korksäure. Die letzten ätherischen Auszüge enthalten nur Korksäure (ARPPE, A. 120, 89; A. 124, 89). Ausbeute: 100 Thle. Ricinusöl geben 4 Thle. Korksäure und 3,3 Thle. Azelainsäure (DALR, A. 132, 244). GROTE (A. 130, 208) lässt das Ricinusöl in die Salpetersäure fallen, wodurch eine stürmische Reaktion leichter vermieden wird. Die HNO_3 wird abdestillirt, der Rückstand mit kaltem Wasser gewaschen, nach dem Lösen in Ammoniak partiell mit $CaCl_2$ gefällt. Die ersten Niederschläge halten reine Azelainsäure, die letzten reine Korksäure. Aus heissen, wässrigen Lösung beider Säuren krystallisiert zuerst Azelainsäure aus, bei weiterem Abkühlen folgen dann die Körner der Korksäure. (Vergl. DALR, SCHORLEMMER, A. 199, 145).

Zollange Nadeln (aus Wasser) oder unregelmässige Tafeln. Schmelzp.: 140° . Sublimirt bei $150-160^\circ$, unter theilweiser Zersetzung, in Nadeln. Destillirt unzersetzt, ohne Hydridbildung, gegen 300° (GANTTER, HELL, B. 13, 1166). Zerfällt beim Glühen mit Kalk in CO_2 und Hexan C_6H_{14} und beim Destilliren mit Kalk in CO_2 , H_2O und Suberon $C_{10}H_{18}O_4$. — 100 Thle. Wasser lösen bei $15,5^\circ$ 0,142 Thle. Säure (GANTTER, HELL). Schwerlöslich in Aether.

Salze: ARPPE; GANTTER, HELL, B. 13, 1166. — $(NH_4)_2C_8H_{14}O_4$. Quadratische Tafeln. Schmilzt beim Erwärmen Ammoniak und schmilzt dann bei 120° . Bei stärkerem Erhitzen entsteht Suberaminsäure (A.). — Verliert bei 110° allmählich alles Ammoniak. 100 Thle. H_2O lösen bei 25° 37,83 Thle. Salz (G., H.). — $Na_2C_8H_{14}O_4 + \frac{1}{2}H_2O$. 100 Thle. H_2O lösen bei $40,91$ Thle. wasserfreies Salz (G., H.). — $Na_2C_8H_{14}O_4$ (A.). — $K_2C_8H_{14}O_4$. Blättchen. 100 Thle. H_2O von 14° lösen 84,66 Thle. Salz (G., H.). — $MgC_8H_{14}O_4 + 3H_2O$. 100 Thle. H_2O von 30° lösen 13,54 Thle. wasserfreies Salz (G., H.). — $CaC_8H_{14}O_4 + H_2O$. Krystallpulver. 100 Thle. Wasser lösen bei 14° 0,62 Thle. und bei Siedehitze 0,423 Thle. wasserfreies Salz (G., H.). — $Al_2(C_8H_{14}O_4)_3$. 100 Thle. H_2O lösen bei 14° 2,9 Thle. und bei Siedehitze 1,9 Thle. Salz (G., H.). — $Zn_2(C_8H_{14}O_4)_3$. Krystallpulver oder Krusten. 100 Thle. H_2O lösen bei $7,5^\circ$ 2,19 Thle. und bei Siedehitze 1,8 Thle. Salz (G., H.). — $Zn_2(C_8H_{14}O_4)_3$. Krystallinischer Niederschlag. 100 Thle. H_2O von 14° lösen 0,041 Thl. Salz (G., H.). — $Cd_2(C_8H_{14}O_4)_3 + H_2O$. 100 Thle. H_2O von 17° lösen 0,080 Thle. wasserfreies Salz (G., H.). — $Hg_2(C_8H_{14}O_4)_3$. GrobkrySTALLINISCHER Niederschlag. 100 Thle. H_2O von $7,5^\circ$ lösen 0,012 Thle. Salz. — $Al_2(C_8H_{14}O_4)_3$. 100 Thle. H_2O von $6,5^\circ$ lösen 0,04 Thle. Salz (G., H.). — $Pb_2(C_8H_{14}O_4)_3$. Pulvriger Niederschlag. 100 Thle. H_2O von 16° lösen 0,008 Thle. Salz (G., H.). — $Pb_2(C_8H_{14}O_4)_3 \cdot 2PbO$ (A.). — $Mn_2(C_8H_{14}O_4)_3 + 3H_2O$. Blättchen. 100 Thle. H_2O von 13° lösen 1,08 Thle. wasserfreies Salz (G., H.). — $Fe_2(C_8H_{14}O_4)_3$. Hellbrauner Niederschlag. 100 Thle. Wasser von 9° lösen 0,0015 Thle. Salz (G., H.). — $Co_2(C_8H_{14}O_4)_3 + 4H_2O$. Blauschwarze Blättchen. Beim Fällen in gelinder Wärme erhält man ein purpurnes Salz mit $2H_2O$ und bei Siedehitze das wasserfreie Salz als blauvioletten Niederschlag. 100 Thle. H_2O lösen bei 14° 1,16 Thle., bei 18° 1,98 Thle., bei Siedehitze 0,85 Thle. wasserfreies Salz. — $Ni_2(C_8H_{14}O_4)_3 + 4H_2O$. Apfelgrüne Krusten. 100 Thle. H_2O lösen bei $7,5^\circ$ 1 Thle., bei 18° 1,26 Thle. wasserfreies Salz. — $Cu_2(C_8H_{14}O_4)_3 + H_2O$. Blaugrün; bildet mit Aether ultramarinblaue Krystallkörner. 100 Thle. H_2O von 16° lösen 0,024 Thle. wasserfreies Salz (G., H.). — $Ag_2(C_8H_{14}O_4)_3$. Pulvrig. 100 Thle. H_2O von 8° lösen 0,0075 Thle. Salz (G., H.).

Methylester $(CH_3)_2C_8H_{14}O_4$. Sp. Gew. = 1,014 bei 18° (LAURENT).

Äthylester $(C_2H_5)_2C_8H_{14}O_4$. *Darstellung.* Man digerirt 3 Thle. Korksäure mit 5 Thln. Aether und 5 Thln. H_2SO_4 (GANTTER, HELL). — Flüssig. Siedep.: $280-282^\circ$. Spec. Gew. 1,003 bei 15° (LAURENT). Wird von wässrigem Ammoniak sehr langsam angegriffen.

Suberaminsäure $C_8H_{15}NO_8$. *Bildung.* Beim Erhitzen von korksaurem Am auf 170° (ARPPE, Z. 1865, 300). — Wird von der gleichzeitig freiwerdenden Kork durch Waschen mit Aether befreit. — Sehr feines Krystallmehl. Schmilzt etwa 170° . Löslich in heißem Wasser und Alkohol.

Aldehyd $C_8H_{14}O_2$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Palmitolsäure $C_{16}H_{32}O_2$ rauchender Salpetersäure, neben Palmitoxylsäure und Korksäure. — Durch Wasser aus dem Gemenge zunächst die Korksäure ausgezogen. Den Rückstand löst man in heißem Alkohol und erhält beim Erkalten öligen Korkaldehyd, der durch Destillation im Dampfstrom gereinigt wird (SCHRÖDER, A. 143, 34). — Hellgelbes Oel. Siedet unzersetzt bei 202° . Wird von wässrigem Brom zu Korksäure oxydirt.

Suberon $C_7H_{12}O = C_6H_{11}:CO$. *Bildung.* Bei der Destillation von Korkalk, neben wenig Hexan C_6H_{14} (BOUSSINGAULT, A. 19, 308; TILLEY, A. 39). Pfefferminzartig riechendes Oel. Siedep.: $179-181^\circ$ (i. D.). Dampfdichte = 3,73 (3,89) (DALE, SCHORLEMMER, A. 199, 147). Wird von conc. Salpetersäure zu α -P-säure oxydirt.

Chlorkorksäure $C_8H_{13}ClO_4$. *Darstellung.* Durch Einleiten von Chlor in geschüttelte Korksäure (BAUER, GRÖGER, M. 1, 510). — Syrup. In Wasser viel leichter löslich als Korksäure. Sehr leicht löslich in Aether.

Bromkorksäure $C_8H_{13}BrO_4$ und **Dibromkorksäure** $C_8H_{11}Br_2O_4$ erhält man durch Einwirkung von Korksäure und (1 oder 2 Mol.) Brom bei 160° (GAL, GAY-LUSSAC, A. 155, 251). Behandeln mit Kali gehen sie in die Säuren $C_8H_{14}O_6$, resp. $C_8H_{14}O_8$, über.

2. Isokorksäuren. *Bildung.* Beim Kochen von Brombuttersäureäthylester mit vertheiltem Silber entstehen, neben anderen Produkten, die Ester zweier isomeren Korksäuren. Das Gemenge dieser Ester siedet bei etwa $245-247^\circ$; (spec. Gew. = 1,65 bei 0°). Durch Erhitzen mit Bromwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,65) auf 100° wird die Ester verseift. Die freien Korksäuren lassen sich durch ihre sehr verschiedene Löslichkeit in Wasser trennen (HELL, MÜHLHAUSER B. 13, 475 u. 479).

α -Säure. Mikroskopische Nadeln. Sublimirt, theilweise unzersetzt, in Blättchen. Schmelzp.: $184-185^\circ$. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem Wasser, leicht in Alkohol und Aether.

$Ag_2.C_8H_{11}O_4$. Pulvriger Niederschlag. — Der Aethylester ist nicht durch Aether verseifbar, und selbst Bromwasserstoffsäure wirkt bei 100° nur langsam ein.

β -Säure. Krystalle. Schmelzp.: 127° . Geht beim Erhitzen in ein öliges Anhydrid über. Ziemlich leicht löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether.

$Ag_2.C_8H_{12}O_4$. Flockiger Niederschlag. — Der Aethylester wird von Alkalien von Bromwasserstoffsäure leicht, verseift.

3. Tetramethylbernsteinsäure $C_2(CH_3)_4.(CO_2H)_2$. *Bildung.* Aus Bromisobuttersäureester und Silberstaub entsteht bei $120-130^\circ$ Tetramethylbernsteinsäure (HELL, WITTEKIND, B. 7, 320). Die freie Säure bildet kleine kugelige Aggregate (in Wasser). Schmelzp.: 95° . Sublimirt unzersetzt in Blättchen. 100 Thle. Wasser lösen 11 Thle. Säure. Am eufserst leicht löslich in Alkohol, Aether und Wasser. Das Ba-, Ca- und Pb-Salz sind voluminöse Niederschläge.

Aethylester $(C_2H_5)_2.C_8H_{12}O_4$. Siedep.: $230-231^\circ$. Spec. Gew. = 1,012 bei 15° , 1,0015 bei $13,5^\circ$.

4. Diäthylbernsteinsäure $CH_3.CH_2.CH.CO_2H$
 $CH_3.CH_2.CH.CO_2H$. *Bildung.* Aus α -Jodbuttersäureester und Silberstaub erhält man bei 100° Diäthylbernsteinsäureester $(C_2H_5)_2.C_8H_{12}O_4$. Siedep.: $233-235^\circ$. Spec. Gew. = 0,991 bei 15° (HELL, B. 6, 30).

5. Daldansäure (S. 431) Ist die einzige einbasische Säure der Reihe $C_nH_{2n}O_4$.

8. Säuren $C_9H_{16}O_4$.

1. Normalazelaänsäure $CO_2H.(CH_2)_7.CO_2H$. *Bildung.* Beim Erhitzen von furonsäure $C_9H_{10}O_3$ mit Jodwasserstoffsäure (Siedep.: 127°) und rothem Phosphor bei $195-200^\circ$ (TÖNNIES, B. 12, 1202). — Feine Nadeln (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 111° .

2. Azelaänsäure (Lepargylsäure). *Bildung.* Bei der Einwirkung von Salpetersäure auf chinesisches Wachs (BUCKTON, J. 1857, 303), Cocosöl (WIRZ, A. 10), Ricinusöl (ARPPE, A. 124, 86). — *Darstellung.* Siehe Korksäure. — Große Blättchen.

bgeplattete Nadeln. Schmelzp.: 106° . Löslich in 700 Thln. Wasser von 15° . in 389 Thln. von 10° (GROTE, A. 130, 209), in jedem Verhältniss in siedendem. Leicht löslich in Aether und noch leichter in Alkohol. Nicht unzersetzt flüchtig. im Glühen mit Baryt Normalheptan C_7H_{16} . Beim Glühen mit Kalk entsteht ein Gemenge (DALE, SCHORLEMMER, A. 199, 149).

ie: ARPPE, A. 124, 95 u. Z. 1865, 296. — $(NH_4)_2.C_8H_{14}O_4$. Geht bei $120-140^\circ$ in $C_8H_{14}O_4$ über. — $Na_2.C_8H_{14}O_4 + H_2O$; — $Na_2.C_8H_{14}O_4 + Na.C_8H_{15}O_4$. — $K_2.C_8H_{14}O_4$. — $Mg.C_8H_{14}O_4 + 3H_2O$. — $Ca.C_8H_{14}O_4 + H_2O$. Krystallinisch-körniger Niederschlag. aus dem NH_4 -Salz und $CaCl_2$ erst beim Kochen. (charakt.). — $Sr.C_8H_{14}O_4 + H_2O$ und — $Ba.C_8H_{14}O_4$. Körniges Pulver; — $Ba(C_8H_{14}O_4)_2$; — $2Ba.C_8H_{14}O_4 + Ba(C_8H_{15}O_4)_2$. $H_{14}O_4$. Unlösliches Pulver. — $Pb.C_8H_{14}O_4$; — $Pb.C_8H_{14}O_4 + 2PbO$. — $Mn.C_8H_{14}O_4$. — $Fe(OH)(C_8H_{14}O_4)$. — $Cu.C_8H_{14}O_4 + H_2O$. — $Ag_2.C_8H_{14}O_4$. Pulveriger Niederschlag. h GROTE bei 100° noch $\frac{1}{2}H_2O$, das bei 150° entweicht.

ylester $(C_8H_8)_2.C_8H_{14}O_4$. Siedet unter Zersetzung bei 260° . (ARPPE).

ehyd $C_8H_{14}O_4$. Bildung. Bei der Einwirkung von rauchender Salpetersäure und Azelaäure $C_{10}H_{18}O_7$, neben Stearoxylsäure und wenig Azelaäure. (OVERBECK, 36). — Oel, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. Mit Wasserdämpfen wird von rauchender Salpetersäure nicht angegriffen. Brom und Wasser langsam zu Azelaäure. — Nach (LIMPACH, A. 190, 297) existirt dieser nicht.

ren $C_{10}H_{18}O_4$.

acinsäure (Fettsäure, Ipomsäure). Bildung. Bei der trocknen Destillation Oelsäure oder Oelsäure enthaltenden Fetten (REDTENBACHER, A. 35, 188). Destillation von Ricinusöl mit Aetzkali (BOUIS, A. 80, 303; 97, 34). Beim Kochen Irlath, Stearinsäure (ARPPE, Z. 1865, 296), Convolvulinsäure, Jalapin, Jalapin-säure w. (MAYER, A. 83, 143; 95, 160; NEISON, BAYNE, J. 1874, 625) mit Salpeter. — Darstellung. Man lässt Ricinusöl mit überschüssiger, stärkster Natronlauge stehen bei 40° stehen, zerschlägt den festen Kuchen, trocknet rasch und erhitzt in einem eisernen Gefäß, so lange das Gemisch nach Oetylalkohol riecht. Dann schüttet man in kaltes Wasser und fällt die Lösung mit Salzsäure (WITT, B. 7, 220).

artige Krystalle oder dünne Blättchen. Schmelzp.: 127° . Löst sich bei 100° in Wasser, bei 85° in 100 Thln., bei 51° in 240 Thln., bei 23° in 700 Thln., bei 10 Thln. (NEISON, BAYNE). Leicht löslich in Alkohol und Aether. Zerfällt beim Glühen mit Baryt in CO_2 und Oktan C_8H_{18} (RICHE, A. 117, 265). Beim Glühen mit Kalium fällt man Sebacin $C_{10}H_{18}$, Valeraldehyd und Oenanthol. (CALVI, A. 91, 100; 103, 184; vgl. DALE, SCHORLEMMER, A. 199, 149). — Wird von Salpetersäure, Adipin- und Bernsteinsäure oxydirt (ARPPE, Z. 1865, 295). Nach NEISON sind Salpetersäure und Chromsäuregemisch ohne Wirkung auf Sebacinsäure.

ie: NEISON, Soc. 27, 301. — $Na_2.C_{10}H_{18}O_4$; — $NaH.C_{10}H_{18}O_4$. — $K_2.C_{10}H_{18}O_4$; — $Ca.C_{10}H_{18}O_4$. Niederschlag. — $Sr.C_{10}H_{18}O_4$. — $Mg.C_{10}H_{18}O_4$; — $Mg(C_{10}H_{17}O_4)_2$. — $Ba.C_{10}H_{18}O_4$. Krystallkrusten; — $Ba(C_{10}H_{17}O_4)_2$. Leicht lösliche Nadeln. — $Hg.C_{10}H_{18}O_4$; — $Hg_2.C_{10}H_{18}O_4$. — $Al(C_{10}H_{17}O_4)_3$. — $Pb.C_{10}H_{18}O_4$. Amorpher Niederschlag. — $Co.C_{10}H_{18}O_4$. Soll nach WITT (B. 7, 219) $2H_2O$ enthalten, was NEISON (B. 7, 220) nicht bestätigt fand. — $Cu.C_{10}H_{18}O_4$. — $Ag_2.C_{10}H_{18}O_4$.

ylester $(CH_3)_2.C_{10}H_{18}O_4$. Nadeln oder Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 38° . Nicht unzersetzt bei 288° . (NEISON, J. 1876, 576; vergl. CARLET, J. 1853, 430).

ylester $(C_8H_8)_2.C_{10}H_{18}O_4$. Flüssig. Erstarrt bei $4-5^\circ$. Siedet unzersetzt bei 260° . Spec. Gew. = 0,9650 bei 16° .

ylsebacinsäure $C_8H_8.H.C_{10}H_{18}O_4$ entsteht in kleiner Menge, neben Sabacinylester, beim Behandeln von Sebacinsäure mit Alkohol und Schwefelsäure (NEISON).

mylester $(C_8H_{11})_2.C_{10}H_{18}O_4$. Siedep.: über 360° . Spec. Gew. = 0,9510 bei 16° . Beim Behandeln mit verd. alkoholischem Aetznatron entsteht ziemlich viel isoamylsebacinsäures Natrium $C_8H_{11}Na.C_{10}H_{18}O_4$. Durch Essigsäure wird daraus die freie Sebacinsäure gefällt, ein Oel, das bei 10° krystallinisch erstarrt und bei 325° in isoamylsebacinsäure und Sebacinsäureester zerfällt. Es löst sich leicht in heissem, wenig in kaltem Wasser (NEISON).

id $C_{10}H_{18}O_4.(NH_4)_2$. Bildung. Aus Sebacinsäureester und conc. NH_3 in der Wärme (DOWNEY, A. 82, 123). — Körner. Unlöslich in kaltem Wasser, ziemlich löslich in heissem; wenig löslich in kaltem Alkohol, sehr leicht in siedendem.

aminsäure $C_{10}H_{18}O_4 \begin{smallmatrix} NH_2 \\ | \\ OH \end{smallmatrix}$. Bildung. Aus Sebacinsäureester und Ammoniak.

Bleibt das Gemenge längere Zeit stehen, so scheidet sich zunächst Sebacinsäure aus. Das Filtrat davon giebt mit Salzsäure einen Niederschlag von Sebaminsäure. (Row) Dieselbe Säure entsteht bei der Destillation von sebacinsäurem Ammoniak und wird Lösen des Destillates in Ammoniak und Fällen mit Salzsäure gewonnen (KRAUT, J. 358). — Krystallinisch. Leicht löslich in Alkohol und siedendem Wasser.

Chlor wirkt auf Sebacinsäure nur im Sonnenlichte ein und bildet teigige Monoc $C_{10}H_{17}ClO_4$ und Dichlorsebacinsäure $C_{10}H_{16}Cl_2O_4$ (CARLET).

2. **Säure aus Brommethyläthyllessigsäure.** *Bildung.* Entsteht in sehr l Menge, neben Methyläthyllessigsäure, beim Behandeln von Brommethyläthyllessigsäure Natriumamalgam. $2C_6H_9BrO_2 + 2H = C_{10}H_{18}O_4 + 2HBr$. (PAGENSTECHER, A. 195) Krystallpulver (aus Wasser). Schmelzp.: 184—194°. In kaltem Wasser wenig l ziemlich leicht in heißem. Löslich in Aether. Mit Wasserdämpfen nicht flüchtig.

3. **Heptylmalonsäure** $CH_3(CH_2)_4CH(CH_3)CH(CO_2H)_2$. *Bildung.* Der Ac ester entsteht beim Behandeln von Natriummalonsäureester mit Sekundärheptylk (VENABLE, B. 13, 1651). — Krystallinisch. Schmelzp.: 97—98°. Wenig löslich in l leicht in Alkohol und Aether, fast unlöslich in Ligroin. Zerfällt bei 160° in α Heptylessigsäure $C_8H_{16}O_2$. Das Baryum- und Silbersalz sind unlösliche Nieders **Aethylester** $(C_2H_5)_2C_{10}H_{18}O_4$. Flüssig. Siedep.: 263—265°

10. Säure $C_{11}H_{20}O_4$.

Brassylsäure. *Bildung.* Entsteht, neben Dioxybehenolsäure und Brassyl aldehyd, bei der Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Behenolsäure $C_{22}H_{44}O_2$ (HAUSSKNECHT, A. 143, 45). Löst man das Gemenge dieser 3 Körper in Alko krystallisirt zuerst Dioxybehenolsäure aus. Das Filtrat scheidet beim Stehen den Brassylaldehyd ab. Man destillirt ihn im Dampfstrom über und lässt ihn mit und Wasser stehen, wobei Brassylsäure sich ausscheidet. — Schuppen. Schmelzp.: Kaum löslich in kaltem Wasser, schwer in siedendem, leicht in Alkohol und Aet $Ca.C_{11}H_{18}O_4 + 3H_2O$. Unlöslich in Wasser und Alkohol. — $Ag_2.C_{11}H_{18}O_4$.

Aldehyd $C_{11}H_{20}O_3$. Ist das Hauptprodukt der Einwirkung von rauchender S säure auf Behenolsäure. — Oel. Leichter als Wasser und darin unlöslich. Löst Natronlauge und wird daraus durch Salzsäure unverändert gefällt. Wird von B Brassylsäure oxydirt.

11. **Georetinsäure** $C_{12}H_{22}O_4(?)$. *Vorkommen.* In der erdigen Braunkohle von Gers bei Weissenfels. (BRÜCKNER, J. 1852, 647). — *Darstellung.* Die Braunkohle wird mit ausgezogen und die ätherische Lösung verdunstet. Der Rückstand mit 80procentigem erschöpft, hinterlässt Leukopetrin $C_{50}H_{84}O_3$, das aus absolutem Alkohol, (worin es bei hitze wenig löslich ist) in Nadeln krystallisirt. In die alkoholische Lösung gehen vers Körper über; alkoholische Bleizuckerlösung fällt daraus georetinsaures Blei, das n conc. Essigsäure zerlegt. Gelöst bleibt ein durch Bleizucker nicht fällbarer pulveriger $C_{26}H_{40}O_3$.

Georetinsäure krystallisirt aus Alkohol in kleinen Nadeln. Das Ammoniak liert beim Verdampfen alles Ammoniak.

Aus einer dunkelbraunen Varietät von Braunkohle wurden durch Weingeist (v Georetinsäure und Harze ausgezogen. Absoluter Alkohol löste aus dem Rüc Geomyricin, Geocerinsäure und Geoceraïn (BRÜCKNER).

Aus dem Alkohol krystallisirt zunächst Geomyricin $C_{34}H_{68}O_2$ in mikrosko Krystallen. Schmelzp.: 80—83°. — Das Filtrat vom Geomyricin giebt mit alkoh Bleizuckerlösung einen Niederschlag von geocerinsaurem Blei. Die freie Geocerin $C_{28}H_{56}O_2$ löst sich leicht in heißem Weingeist und scheidet sich beim Erkalten fa ständig als gallertartige Masse ab. Schmelzp.: 82°. — Im Filtrat vom geocerin Blei bleibt das indifferent Geoceraïn $C_{28}H_{56}O_2$. Dasselbe scheidet sich, beim Eindr gallertartig aus. Schmelzp.: 80°.

Frühere Versuche über die Bestandtheile der erdigen Braunkohle von Gen WACKENRODER, J. 1849, 710.

12. **Roccellsäure** $C_{17}H_{32}O_4$. *Vorkommen.* In der Flechte *Rocella fuciformis* (H *Darstellung.* Die Flechte wird mit Kalkmilch extrahirt, der Rückstand mit Salzsäur kocht und das Unlösliche in verd. warmer Natronlauge gelöst. Man fällt die Lösun säure, behandelt den Niederschlag mit Chlorwasser in der Wärme und krystallisirt ihn d Alkohol um. Oder: man extrahirt die Flechte mit verd. Ammoniak und fällt die Lös $CaCl_2$. Der Niederschlag wird mit HCl zerlegt. (HESSE, A. 117, 334).

nen, unlöslich selbst in siedendem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Borax und Soda. Schmelzp.: 132° . In höherer Temperatur verflüchtigt sich, dabei theilweise in Anhydrid übergehend.

e: HESSE. — Roccellsäure quillt in conc. Kalilauge auf und löst sich erst beim Ver-
it Wasser. In alkoholischem Kali löst sich die Säure leicht. Beim Abdampfen er-
fettglänzende Krystalllamellen des Kaliumsalzes. — $Ca.C_{17}H_{30}O_4 + H_2O$. Amorph
g. — $Ba.C_{17}H_{30}O_4$ (bei 100°). Niederschlag, unlöslich in Wasser und Alkohol. —
 $O_4 + Pb(OH)_2 + 2H_2O$. — $Ag.C_{17}H_{30}O_4$. —

ylester $(C_2H_5)_2.C_{17}H_{30}O_4$. Oel. Wird von Ammoniak bei 118° kaum angegriffen.
ydrid. *Darstellung.* Man erhitzt Roccellsäure auf $220-280^\circ$, behandelt den Rück-
zur schwach basischen Reaktion mit verd. Sodalösung und schüttelt mit Aether aus.
Leicht löslich in Aether, schwer in kaltem Alkohol, leicht in heißem. Löst
in warmem Ammoniak, dabei zum Theil in ölige Roccellaminsäure $C_{17}H_{33}NO_3$,
d.

ktylmalonsäure $C_{19}H_{36}O_4 = (C_8H_{17})_2C.(CO_2H)_2$. *Bildung.* Der Diäthylester ent-
Behandeln von Malonsäureester mit 2 Mol. Natriumalkoholat und 2 Mol. Oktyl-
ONRAD, BISCHOFF, A. 204, 163). — Krystalle (aus Benzol). Schmelzp.: 75° .
in Wasser, löslich in Alkohol, Aether und in heißem Benzol. Zerfällt beim Er-
f 180° in CO_2 und Dioktylessigsäure $C_{18}H_{36}O_2$.

$H_{34}O_4$. Krystallinisch. Schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether.

hylester $C_{23}H_{44}O_4 = (C_2H_5)_2.C_{19}H_{34}O_4$. Flüssig. Siedep.: $338-340^\circ$. Spec. Gew.
ei 18° (gegen Wasser von 15°).

XXIX. Säuren $C_nH_{2n-4}O_4$.

a. Einbasische Säuren $C_nH_{2n-4}O_4$.

inbasischen Säuren $C_nH_{2n-4}O_4$ können zum Theil als Anhydride zweibasisch-drei-
Säuren $C_nH_{2n-2}O_5$ betrachtet werden, die aber, wie Diaterebinsäure $C_7H_{10}O_5$,
erpenylsäure $C_8H_{14}O_5$, nicht im freien Zustande existiren. Die höheren Glieder
 $C_nH_{2n-4}O_4$ entstehen bei der Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf
n $C_nH_{2n-4}O_2$.

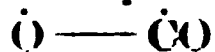
lkonsäure $C_6H_8O_4$. *Bildung.* Beim Behandeln von Itachlorbrenzweinsäure
mit (1 Mol.) Silberoxyd. (SWARTS, J. 1866, 404), oder beim längeren
it Wasser, namentlich bei höherer Temperatur, im zugeschmolzenen Rohr, doch
ei immer zugleich Bildung von Itamalsäure $C_7H_8O_5$ statt (SWARTS, Z. 1867, 651). —
gt die concentrirte Lösung des Säuregemenges mit Kalk und fällt durch Alkohol
res Calcium. Das in der Lösung bleibende parakonsaure Salz wird durch Aether

Parakonsäure ist eine krystallinische Masse. Schmelzp.: 70° . Giebt bei der
n Citrakonsäureanhydrid. Verbindet sich mit HBr zu Itabrenzweinsäure.

Salze können nicht durch Sättigen der Säure mit Basen dargestellt werden, da
mer itamalsäure Salze entstehen. Man zerlegt das Silbersalz durch Chloride.

H_2O_4 . — $Ca(C_6H_8O_4)_2 + 3H_2O$. Nadeln. — $Ag.C_6H_8O_4$. Kleine Krystalle, ziemlich
siedendem Wasser; geht beim Kochen mit Silberoxyd in itamalsäures Silber über.

binsäure $C_7H_{10}O_4 = (CH_3)_2C.CH_2.CH(CO_2H)_2$



. *Bildung.* Bei der Oxydation von
il (oder Colophonium) mit Salpetersäure (BROMEIS, A. 37, 297; RABOURDIN, A.
CAILLOT, A. ch. [3] 21, 27). — *Darstellung.* Man erhitzt in einer Retorte

1000—1125 g Salpetersäure (spec. Gew. = 1,18—1,16) auf nahezu 100° und lässt
e 125 g Terpentinöl zufließen. Ist die Hälfte des Oels eingetragen, so befördert man
irnen den Eintritt der Reaktion. Treten keine rothen Dämpfe mehr auf, so gießt man
eninhalt in ein Gefäß, lässt auf 40° erkalten und gießt vom Harze ab. Die Flüssig-
man ein, bis rothe Dämpfe auftreten, verdünnt dann mit dem gleichen Volumen Wasser

von Terephthalsäure und einem Harze ab. Man dampft nun auf die Hälfte ab, lässt
stehen und filtrirt von der Oxalsäure ab. Das Filtrat wird auf dem Wasserbade zur
stanz verdunstet. Der dickflüssige, salpetersäurefreie Rückstand wird mit Wasser
und häufig geschüttelt. Nach 8—14 Tagen ist die meiste Terebinsäure ausgeschieden.

2,5 g Terebinsäure (MIRLICK, A. 180, 47). —

Krystallisirt aus Alkohol in großen, monoklinen Krystallen. Wenig löslich in Wasser, viel mehr in siedendem. Schmilzt bei 174° (M.), fängt aber schon bei sich zu verflüchtigen. Zerfällt bei der Destillation oder beim Erhitzen mit W bei 150° glatt in CO_2 und Brenzterebinsäure $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$. Einbasische Säure, giebt auf Behandeln mit starken Basen Salze der zweibasischen Diaterebinsäure $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_5$: $\text{CH}.\text{CH}(\text{OH}).\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})_2$, die im freien Zustande nicht existirt. Durch Mineralsäuren aus den Salzen $\text{Me}^{\cdot}\cdot\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_5$ wieder Terebinsäure ausgeschieden. — Beim Erhitzen rauchender Jodwasserstoffsäure auf 17° werden CO_2 und Isobutylelessigsäure $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ bildet; Letztere offenbar durch Reduktion zuvor gebildeter Brenzterebinsäure. — Amalgam oder Zink und Schwefelsäure sind ohne Wirkung, ebenso Salpetersäure, Kaliumpermanganat oder beim Schmelzen mit Aetzkali wird Essigsäure gebildet (WILLIAMS, B. 6, 1097).

$\text{Ba}(\text{C}_7\text{H}_9\text{O}_4)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. Amorph (WILLIAMS; SVANBERG, EKMAN, J. 1855, 65). Man das Salz mit überschüssigem Baryt und entfernt den freien Baryt durch Kohle. Wird durch Alkohol krystallinisches diaterebinsäures Baryum $\text{Ba}.\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_5 + 3\text{H}_2\text{O}$ — $\text{Ag}.\text{C}_7\text{H}_9\text{O}_4$. Krystallinisch, in Wasser leicht löslich. Wird durch Sättigen der Ag_2CO_3 oder Ag_2O erhalten. Aus der Mutterlauge erhielt WILLIAMS ein krystallinisches $\text{Ag}.\text{C}_7\text{H}_9\text{O}_4 + \text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_5$ (bei 110°). — $\text{Ag}_2.\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_5$ entsteht als krystallinischer Niederschlag aus diaterebinsäurem Baryum und AgNO_3 . — Das Bleisalz ist in Wasser leicht löslich (RAVENSCHMIDT, B. 6, 1097).

Diaterebinsäureäthylester $(\text{C}_2\text{H}_5)_2.\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_5$. *Bildung.* Aus dem Silber- $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_5$, Jodäthyl und Aether. (SVANBERG, EKMAN). — Dicke Flüssigkeit. Chlor wirkt darauf heftig ein und erzeugt Acetyldiaterebinsäureester $(\text{C}_2\text{H}_5)_2.\text{C}_7\text{H}_9\text{O}_5$ (eine Flüssigkeit, die schon an feuchter Luft sich rasch in Terebinsäure und Jodäthyl zersetzt (MIELCK).

Chlorterebinsäure $\text{C}_7\text{H}_9\text{ClO}_4$. *Bildung.* Terebinsäure wird mit etwas überschüssigem PCl_5 erhitzt, das Produkt mit Eiswasser zerlegt und das abgeschiedene Oel $\text{C}_7\text{H}_9\text{ClO}_4$ ($=\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_4 + 2\text{PCl}_5 - \text{POCl}_3 - 2\text{HCl} - \text{PCl}_3$) mit Wasser gekocht (WILLIAMS). — Krystallinisch, in Wasser sehr löslich. Schmelzp.: $189,5-190^{\circ}$. Wird von Natriumamalgam in Terebinsäure zurückverwandelt. Giebt beim Kochen mit Baryt chlordiaterebinsäures Baryum $\text{Ba}.\text{C}_7\text{H}_9\text{ClO}_5 + \text{H}_2\text{O}$. — $\text{Pb}(\text{C}_7\text{H}_9\text{ClO}_4)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$.

3. Terpenylsäure $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Terpin $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$ (Terpentinölhydrat), Terpentinöl, Tereben und Citronenöl (SAUER, B. 10, 521; Chromsäuregemisch (HEMPEL, A. 180, 77). — *Darstellung.* 1 Thl. Terpentinöl, 10 Thle. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ und 12 Thle. H_2SO_4 , mit dem dreifachen Volumen Wasser verdünnt, werden langsam am Rückflusskühler gekocht. Dann wird die Flüssigkeit einige Zeit in einer offenen Schale gekocht, um Essigsäure zu entfernen, und hierauf mit Aether ausgeschüttelt. Man verdunstet den Aether, erhitzt den Rückstand längere Zeit mit Wasser auf dem Wasserbade, bis alle Essigsäure entfernt ist. Dann löst man in wenig Wasser und lässt an der Luft stehen. Die Säure krystallisirt aus Wasser befreit man die Säure von beigemengter, schwerlöslicher, Terpenylsäure. In den Mutterlaugen ist eine in großen monoklinen Krystallen anschliessende Säure enthalten, die bei 163° schmilzt, und deren Calciumsalz aus wässriger Lösung durch Alkohol gefällt wird. (SAUER, B. 10, 521 u. 1661).

Blätter oder große trikline Krystalle, die im Exsiccator verwitern. Schmilzt vollständig bei 90° , sublimirt bei $130-140^{\circ}$. — Zerfällt beim Destilliren größtentheils in Terakrylsäure $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_5$ (K.) und das Säureanhydrid $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_5$. Löst sich leicht in kaltem Wasser und sehr leicht in heißem. Wird von Chromsäuregemisch und Essigsäure oxydirt.

Die Salze sind meist in Wasser leicht löslich (H.).

$\text{Ba}(\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_4)_2$. Amorphes Pulver, in Wasser sehr leicht löslich. Geht beim Kochen mit Baryt in diaterpenylsäures Baryum $\text{Ba}.\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$ über, das aus der kalten Lösung beim Erhitzen in Nadelchen ausfällt. (KRAFFT, B. 10, 1660). — $\text{Cu}(\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_4)_2$. Grüne (monokline?) Krystalle. — $\text{Ag}.\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_4$. Krystallinische Masse. In kaltem Wasser leicht löslich, sehr leicht in heißem. — Diaterpenylsäures Silber $\text{Ag}_2.\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_5$ wird aus dem Silber- $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_4$ als käsiger Niederschlag erhalten (K.).

Äthylester $\text{C}_2\text{H}_5.\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_4$. *Darstellung.* Aus dem Silbersalz und Jodäthyl (H.). — Kleine Krystalle. Schmelzp.: $36-38^{\circ}$. Siedet unzersetzt bei 300° . Chlor wirkt ohne Wirkung darauf.

Diaterpenylsäureäthylester $(\text{C}_2\text{H}_5)_2.\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_5$. *Darstellung.* Aus $\text{Ag}_2.\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_5$ und $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ (K.). — Fest.

4. Palmitoxylsäure $\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_4$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Palmitolsäure $\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_2$. (SCHRÖDER, A. 143, 35). — Blättchen. Schmilzt bei 100° . Leicht löslich in absolutem Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser.

$C_{18}H_{32}O_4$. Wird als körniger Niederschlag erhalten beim Fällen einer alkoholischen Säure mit $AgNO_3$. In Alkohol fast unlöslich.

Stearoxylsäure $C_{18}H_{32}O_4$. *Bildung*. Bei der Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Stearolsäure $C_{18}H_{34}O_2$ (OVERBECK, A. 140, 63). — Blätter. Schmelzp.: 86° . Löslich in kaltem Alkohol, leicht in heißem.

$C_{18}H_{31}O_4$. Zäher, halbfester Niederschlag, unlöslich in Alkohol. — $Ag.C_{18}H_{31}O_4$. Fällt feines Pulver nieder.

Ricinstearoxylsäure $C_{18}H_{32}O_4$. *Bildung*. Beim Schmelzen von gepulverter Ricin- säure $C_{18}H_{32}O_4$ mit $1\frac{1}{2}$ Thln. frisch gefällten, feuchten Silberoxyds und Kochen der mit Wasser. Das Silbersalz wird mit HCl zerlegt und die freie Säure durch Aether abgetrennt. Mit rauchender Salpetersäure und Ricinstearolsäure erhält man keine Ricin- säure (ULRICH, Z. 1867, 550). — Kurze Nadeln. Schmelzp.: 78° . Leicht löslich in Alkohol und Aether. Verbindet sich direkt mit Brom.

$C_{18}H_{31}O_4$. Voluminöser Niederschlag. — $Ag.C_{18}H_{31}O_4$. Körniger Niederschlag; wird durch Alkohol völlig zersetzt.

Lithobilinsäure $C_{70}H_{100}O_4$. Einige orientalische Bezoare (Gallensteine einer Antilope) bestehen fast ganz aus dieser Säure. Diese Bezoare schmelzen beim Erhitzen und lösen sich in Weingeist (GÖBEL, A. 39, 237; WÖHLER, A. 41, 150). Daneben enthalten die Bezoare Lithobilinsäure (ROSTER, B. 12, 1925). — *Darstellung*. Die Bezoare werden in Weingeist gelöst. Aus der rohen Säure stellt man das Natriumsalz dar und fällt es in der Wärme mit $BaCl_2$, wobei Lithobilinsäure gefällt wird (ROSTER).

Physikalische Eigenschaften. Schmelzp.: $204-205^\circ$. Krystallisiert aus 33procent. Alkohol (R.). Unlöslich in Wasser. Löslich in 6,5 Thln. kochendem, absoluten Alkohol 29,4 Thln. bei 20° . Löslich in 47 Thln. kochendem und in 444 Thln. kaltem, absoluten Aether (G.). Die Säure und ihre Salze drehen nach rechts. Geht beim Kochen in ein braunes Harz über (HOPPE, J. 1863, 655). — Giebt mit Zucker und Salpetersäure die violettrote Gallenreaktion (STRECKER, A. 67, 53). Färbt sich mit warmer Salpetersäure intensiv rothviolett (R.). — Verhalten gegen Salpetersäure: MALAGUTI, D, A. 44, 289.

Natriumsalz krystallisiert nicht aus Alkohol beim Verdampfen, sondern nur beim Abdampfen der heftig gesättigten Lösung (HOPPE). — Das Baryumsalz $Ba(C_{70}H_{100}O_4)_2 + 10H_2O$ ist in Wasser leicht löslich (Unterschied von Cholalsäure). — Beim Fällen der Salze mit Salpetersäure entstehen basische Bleisalze. — $Ag.C_{70}H_{100}O_4$. Flockiger Niederschlag, löslich in Wasser (ETTLING, WILL, A. 39, 242).

Behenolsäure $C_{77}H_{150}O_4$. *Bildung*. Aus Behenolsäure $C_{77}H_{150}O_2$ und rauchender Salpetersäure (HAUSSKNECHT, A. 143, 46). — Kleine, gelbliche Schuppen. Schmelzp.: 150° . In Alkohol schwer löslich. — $Ag.C_{77}H_{150}O_4$. Niederschlag.

b. Zweibasische Säuren $C_nH_{2n-4}O_4$.

a. $C_4H_4O_4$.

Fumarsäure $C_4H_4O_4 = \begin{matrix} CH.CO_2H \\ || \\ CH.CO_2H \end{matrix}$ *Vorkommen*. In Fumaria officinalis, Lichen

glauca, Glaucium luteum, im Kraut von Corydalis bulbosa (WICKE, A. 87, 225), in verschiedenen Schwämmen: Agaricus piperatus (BOLLEY, A. 86, 44), Boletus pseudoignatus (DESSAIGNES, A. 89, 120). — *Bildung*. Beim Erhitzen von Äpfelsäure $C_4H_6O_5$, und beim Kochen derselben mit Salzsäure (DESSAIGNES, J. 1856, 463) oder HBr (KEKULÉ, A. 130, 21). Beim Behandeln von äpfelsaurem Kalk mit PCl_5 zerfällt das gebildete Chlorid mit Wasser. $Ca.C_4H_4O_5 + 3PCl_5 = C_4H_4O_4.Cl_2 + 3POCl_3 + 2HCl$ und $C_4H_4O_4.Cl_2 + 2H_2O = C_4H_4O_4 + 2HCl$ (PERKIN, DUFFY, A. 1880, 100). — Beim Schmelzen von Sulfobernsteinsäure mit Kali. (MESSEL, A. 157, 20); Erhitzen von Brombernsteinsäure über ihren Schmelzpunkt (KEKULÉ); aus Dibrombernsteinsäure oder Iodidibrombernsteinsäure, Jodkalium und Kupfer bei 150° (SWARTS, A. 1880, 259). — Beim Abdampfen einer mit 2 Mol. Brom versetzten wässrigen Lösung von Bernsteinsäure (LIMPRICHT, A. 165, 289). Beim Erwärmen von Trichlorphenol

$C_6H_5Cl_3O_2$ (Additionsprodukt von chloriger Säure an Benzol) mit Baryt. $3C_6H_5Cl_3O_2 + 2H_2O = 3C_4H_4O_4 + 6HCl$ (CARUS, B. 4, 928). Bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Proteinstoffe (MÜHLHAUSER, A. 101, 176). — Beim Behandeln

von β -Dichlorpropionsäureester mit Cyankalium und Zerlegen des Produktes in daneben entsteht wesentlich inaktive Aepfelsäure. $C_3H_5Cl_2O_2.C_2H_5 + 2KCy = C_4H_5O_4 + C_2H_5 + 2KCl + HCy$ und $C_3H_5(CN)O_2.C_2H_5 + 3H_2O = C_4H_5O_4 + NH_3 + C_2H_5$ (WERIGO, TANATAR, A. 174, 368). — Beim Kochen von Chloräthyltricarbonsäure mit Salzsäure (BISCHOFF, B. 13, 2163). $(CO_2.C_2H_5).CH_2.CCl(CO_2.C_2H_5)_2 + 3H_2O = C_4H_5O_4 + CO_2 + HCl + 3C_2H_5(OH)$. — *Darstellung.* Man erhitzt Aepfelsäure längere Zeit: — Man erhitzt Aepfelsäure mit wenig Wasser auf 180° (JUNGFLEISCH B. 30, 147).

Kleine Prismen, Nadeln oder breite Blätter. Sublimirt bei 200° fast unzersetzt zu schmelzen. Geht bei der Destillation in Maleinsäure, resp. Maleinsäureanhydrid über. Löslich in 148,7 Thln. Wasser von $16,5^\circ$ (CARIUS, A. 142, 153); in 21 Thln. Weingeist von 76% (PROBST). — Geht beim Behandeln mit Natriumamalgam oder Erhitzen mit conc. HJ in Bernsteinsäure über (KEKULÉ, A. Spl. 1, 133). Ebenfalls Zink bei Gegenwart von Kalilauge. In freier Fumarsäure löst sich Zink zu fumer Zink (KEKULÉ, A. Spl. 2, 110). — Bei der Elektrolyse einer conc. wässrigen Lösung von fumer saurem Natrium tritt am + Pol Acetylen (und CO_2) auf, während am — Pol Natrium succinat gebildet wird (KEKULÉ, A. 131, 85). — Fumarsäure verbindet sich, schon bei der Kälte, rasch bei 100° , mit Brom zu Dibrombernsteinsäure (KEKULÉ). — Fumarsäure verbindet sich mit rauchender (bei 0° gesättigter) Bromwasserstoffsäure erst bei Erhitzen im Rohr zu Brombernsteinsäure (FIRTH, A. 180, 88). — Verbindet sich beim Kochen mit Kaliumsulfatlösung zu sulfobernsteinsäurem Kalium. — Wird von Chamäleonblau oxidiert. — Bei 56stündigem Erhitzen von Fumarsäure mit Natrium auf 100° entsteht inaktive Aepfelsäure $C_4H_5O_4$ (LOIDL, B. 9, 925); ebenso bei Erhitzen mit viel Wasser auf 150° (JUNGFLEISCH).

Salze: RIECKHER, A. 49, 31; CARIUS, A. 142, 153. — $NH_4.C_4H_5O_4$. Monoklin (DELFERS, J. 1850, 371). — $Na_2.C_4H_5O_4$. Krystallisirt mit $1H_2O$ und mit $3H_2O$. — $K_2.C_4H_5O_4$. Sehr leicht löslich in Wasser, nicht in Weingeist; — $K.C_4H_5O_4$. Krystallin (monoklinen?) Tafeln (CARIUS, B. 4, 929), in kaltem Wasser schwer löslich; — $2K.C_4H_5O_4$. Nadelförmige Prismen. 100 Thle. Wasser von $19,5^\circ$ lösen 2,66 Thle. In kaltem Wasser unlöslich. Wird beim Kochen mit Alkohol nicht verändert (CARIUS). — $Mg.C_4H_5O_4$. Hält bei 100° noch $2H_2O$. — $Ca.C_4H_5O_4 + 3H_2O$. Schwer in Wasser lösliche Tafeln über Schwefelsäure getrocknet $1\frac{1}{2}H_2O$ (CARIUS). — $Sr.C_4H_5O_4 + 3H_2O$. — $Ba.C_4H_5O_4$. Blättchen, Tafeln oder Säulen. 100 Thle. Wasser lösen bei 17° 0,9663 Thle. wasserfrei (CARIUS). Hält $3H_2O$; geht beim Kochen mit Wasser in das wasserfreie, in Wasser schwer unlösliche, Salz über (ANSCHÜTZ, B. 12, 2282). — $Zn.C_4H_5O_4 + 3H_2O$ und $+ 4H_2O$. — $Pb.C_4H_5O_4 + 2H_2O$. Schieferrhombische Täfelchen und Nadeln. Kaum löslich in kaltem Wasser, ziemlich löslich in heißem; — $Pb.C_4H_5O_4 + PbO + H_2O$ (bei 100°). Wird durch Erhitzen von kochender Bleiessiglösung mit fumer saurem Ammoniak erhalten (vergl. OTTO, A. 1, 112, 26). — $Mn.C_4H_5O_4 + 3H_2O$. — $Fe(OH).C_4H_5O_4$ (bei 200°). Zimmtbrauner, unlöslicher Niederschlag. — $Co.C_4H_5O_4 + 3H_2O$. — $Ni.C_4H_5O_4 + 4H_2O$. — $Cu.C_4H_5O_4 + 3H_2O$. Blaues Krystallmehl erhalten beim Erwärmen von Kupferacetat mit Essigsäure (Bismut) nach dem Trocknen über Schwefelsäure, $1H_2O$ (CARIUS). — $Ag_2.C_4H_5O_4$. MikrokrySTALLINER Niederschlag, unlöslich in Wasser. Nach CARIUS hält das kalt gefällte Salz $1H_2O$, das bei Erhitzen entweicht. Es löst sich reichlich in heißem Wasser.

Methylester $C_6H_8O_4 = (CH_3)_2.C_4H_5O_4$. *Bildung.* Beim Behandeln von Fumarsäure oder Maleinsäure mit Holzgeist und HCl (OSIPOW, Z. 11, 288). — Schmelzp.: $105-107^\circ$. Schwer löslich in kaltem Alkohol und Aether. Nimmt 2 At. Brom auf. — Schmelzp.: 102° ; Siedep.: 192° (i. D.) (ANSCHÜTZ, B. 12, 2282).

Aethylester $C_8H_{12}O_4 = (C_2H_5)_2.C_4H_5O_4$. *Bildung.* Aus Aepfelsäure-Ester mit PCl_5 (HENRY, A. 156, 177). Aus C_2H_5J und fumer saurem Silber (ANSCHÜTZ, B. 12, 2282). — *Darstellung.* Aus Fumarsäure, Alkohol und Salzsäure. — Siedep.: 218° bei 745,7 mm (LAUBENHEIMER, A. 164, 299); sp. Gew. = 1,106 bei 11° (HENRY); bei $17,5^\circ$ (ANSCHÜTZ). Dampfdichte = 170,4—171,3 (statt 172, gegen $H = 2$). — Verbindet sich mit Brom zu Dibrombernsteinsäureester. (Schmelzp.: $57-58^\circ$) (OSIPOW, Z. 11, 288). Beim Erwärmen mit Jod gehen die Maleinsäureester glatt in Fumarsäureester über (ANSCHÜTZ, B. 12, 2282).

Aethylfumarsäure $C_6H_8O_4 = C_2H_5.C_4H_5O_4$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Fumarsäure mit 1,5 Thln. absol. Alkohol auf 120° . Entsteht aber nicht bei Verseifung des Fumarsäureäthylesters mit Kali (LAUBENHEIMER). — Leicht schmelzbar in Krystallblättchen, wenig löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol, Aether.

$Ag.C_2H_5.C_4H_5O_4$. Krystallinischer Niederschlag. Löslich in 436 Thln. Wasser von $12,1^\circ$.

Chlorid $C_4H_2O_2.Cl_2$. *Bildung.* Aus PCl_5 und Aepfelsäure (PERKIN, D. 112, 26) oder Fumarsäure (KEKULÉ, A. Spl. 2, 86). — Siedep.: 160° . Verbiudet sich bei $140-150^\circ$ mit Brom zu Dibrombernsteinsäurechlorid.

Halbaldehyd $C_4H_4O_3$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von (4 At.) Brom auf eine ige Lösung von Brenzschleimsäure, in der Kälte (LIMPRICHT, A. 165, 285). Man telt die Flüssigkeit mit Aether aus, verdunstet und lässt den öligen Rückstand über selsäure stehen. — Kleine Krystalle, die sich unterhalb 100° bräunen. Reagirt . Reducirt ammoniakalische Silberlösung. Verbindet sich nicht mit Alkalidisulfiten.

Behandeln mit Natriumamalgam werden ein Oel $C_4H_4O_3$ und Krystalle $C_4H_4O_3$ en. Giebt beim Erwärmen mit überschüssigem Barytwasser einen charakteristischen a Niederschlag.

Beim Behandeln von Brenzschleimsäure mit Brom in der Kälte entsteht zuweilen Körper $C_4H_4BrO_3$, der mit Wasserdämpfen leicht flüchtig ist, in campherartig enden Nadeln krystallisiert und bei 84° schmilzt. Unlöslich in Wasser, leicht löslich lkohol oder Aether. Geht beim Behandeln mit Natriumamalgam in ein flüchtiges $C_4H_4O_3$ über, das sich nicht in Wasser löst und darin untersinkt.

Fumaramid $C_4H_4O_3(NH_2)_2$. *Bildung.* Aus Fumarsäureester und conc. Ammoniak lgerem Stehen in der Kälte (HAGEN, A. 38, 275). — Schuppen, unlöslich in Alkohol altem Wasser, löslich in heißem Wasser.

$C_4H_4N_2O_3 + HgO$ (bei 100°). Weißes Pulver (DESSAIGNES, J. 1852, 527).

Äthylfumaramid $C_6H_{14}N_2O_3 = C_4H_4O_3(NH.C_2H_5)_2$. Sublimierbare Schuppen. *exp.*: $182-183^\circ$ (WALLACH, KAMENSKI, B. 14, 170).

Fumarimid $C_4H_4O_3.NH(?)$ Beim Erhitzen von saurem äpfelsaurem Ammoniak auf beim Erhitzen gleicher Äquivalente asparaginsäuren Baryums und äthylschwefel- Kaliums im Oelbade entsteht nach DESSAIGNES (J. 1850, 414; 1857, 309) ein ger Körper $C_4H_4NO_3$, der sich nicht in kaltem Wasser, wohl aber in conc. heißer ure löst und daraus durch Wasser gefällt wird. Bei 5—6 stündigem Kochen mit ure oder Salpetersäure geht der Körper in inaktive Asparaginsäure über. WOLFF (J. 293) fand an dem Körper dieselben Eigenschaften, aber die Zusammensetzung CO_3 . PASTEUR (J. 1851, 389 u. 392) erhielt beim Erhitzen von saurem äpfelsaurem, - oder maleïnsäuren Ammoniak auf $160-200^\circ$ einen Körper wiederum von denselben schaften, aber mit der Formel $C_4H_4N_2O_3$. Da alle diese Körper leicht in Asparagin- übergehen, sind sie wohl als Abkömmlinge der Amidobernsteinsäure zu betrachten. ist aber die Bezeichnung: „Fumarimid“ unpassend, und es ist zu bezweifeln ob saures (oder maleïnsaures) Ammoniak dasselbe Produkt liefert wie äpfelsaures miak. Sollte dies wirklich der Fall sein, so würden durch diese Reaktion Fumar- aleïnsäure sich leicht in Aepfelsäure zurückverwandeln lassen, da die Asparaginsäure, msetzungsprodukt der Körper $C_4H_4NO_3$ u. s. w., durch salpetrige Säure in Aepfel- übergeht.

Bromfumarsäure $C_4H_3BrO_4$. Der Methylester $C_4HBrO_4(CH_3)$, dieser Säure ent- beim Erwärmen von Brommaleïnsäuredimethylester mit Jod (ANSCHÜTZ, B. 12, 234). *exp.*: 30° .

Bromfumarsäure — s. S. 511.

Dibromfumarsäure $\begin{array}{c} CBr.CO_2H \\ || \\ CBr.CO_2H \end{array}$. *Bildung.* Entsteht durch Eintragen von Brom

e wässrige Lösung von Acetylendicarbonsäure $C_4H_2O_4$ (BANDROWSKI, B. 12, 2213). be scheidet sich aus kaltem Wasser in langen Krystallen ab. Schmilzt bei $219-220^\circ$ theilweiser Zersetzung. In Alkohol und Aether äußerst leicht löslich. Wird von lüssigem Brom total zerstört. Scheint beim Destilliren in die isomere Dibrom- säure überzugehen.

$C_4Br_2O_4$. Kurze Nadeln, in Wasser ziemlich löslich. Verbrennt ohne Explosion. — $C_4H_2O_4$. Krystallinischer Niederschlag, explodirt heftig beim Erhitzen.

Isomaleïnsäure s. Isomaleïnsäure $C_4H_4O_3$.

Maleïnsäure $C_4H_4O_4 = \begin{array}{c} CH_2.CO_2H \\ | \\ C.CO_2H \end{array}$ (FITTIG). *Bildung.* Bei der Destillation von säure; beim Erhitzen von bernsteinsaurem Silber mit Sand auf 180° neben Bern- ste, Silber und Kohle (BOURGOLN, Bl. 20, 70) $Ag_2.C_4H_4O_4 = C_4H_4O_4 + Ag_2$. — Eintragen von Natrium in eine ätherische Lösung von Dichloressigster entsteht ein Maleïnsäureester?), der beim Verseifen mit Baryt Maleïnsäure liefert (TANATAR, B. 3, 2CHCl.CO.C_2H_5 + 4Na = 4NaCl + C_2H_5(CO.C_2H_5)_2. — Entsteht, neben Aepfel- beim Kochen von α -Bromakrylsäure mit KCN und Zerlegen der gebildeten α -Cyan- ure durch Kali. $CH_2 : CBr.CO_2H + KCN = CH_2 : C(CN).CO_2H + KBr$ und $CH_2 : CO_2H + 2H_2O = CH_2 : C(CO_2H)_2 + 2NH_3$. (TANATAR, B. 13, 159). — *Darstellung.* stillirt Aepfelsäure rasch bei 200° und führt das Destillat durch Behandeln mit Acetyl-

chlorid in Maleinsäureanhydrid über. Letzteres wird durch Destillation gereinigt, aus EtOH CHCl_3 umkrystallisirt und dann mit Wasser behandelt (ANSCHÜTZ, B. 12, 2281).

Rhombische Prismen (LOSCHMIDT, J. 1865, 394). Schmelzp.: 130° . Fängt zu sieden an und geht bei rascher Destillation größtentheils unzersetzt über. Bei Erhitzen über ihren Schmelzpunkt wird sie in Wasser und Anhydrid gespalten. in 2 Thln. Wasser von 10° (LASSAIGNE). Gegen Natriumamalgam, Kaliumsulfidlösung bei der Elektrolyse verhält sich Maleinsäure wie Fumarsäure. Mit Brom verbindet sich schon in der Kälte rasch zu Isodibrombernsteinsäure, dabei geht aber zugleich Theil Maleinsäure in Fumarsäure über (PETRI, A. 195, 59). — Wird von verd. Chamäleonlösung zu Trioxymaleinsäure $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_7$ oxydirt. Beim Aufkochen mit conc. oder Bromwasserstoffsäure geht Maleinsäure in Fumarsäure über (KEKULÉ, A. Spl. ebenso beim Kochen mit verd. Salpetersäure (KEKULÉ, A. Spl. 2, 93). Bleibt Maleinsäure (oder ihr Anhydrid) mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure kalt stehen, stehen äquivalente Mengen Fumarsäure und Brombernsteinsäure (FITZIG, A. 188).

Von der Fumarsäure unterscheidet sich die Maleinsäure in auffallender Weise durch ihre bedeutend größere Löslichkeit in Wasser. Sie wird daher aus ihren Salzen durch Mineralsäuren gefällt. Maleinsäure wird von Barytwasser gefällt, Fumarsäure nicht.

Salze: BÜCHNER, A. 49, 60. — $\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4$; — $\text{Na.C}_4\text{H}_3\text{O}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$. — K (bei 100°); — $\text{K.C}_4\text{H}_3\text{O}_4$. — $\text{Mg.C}_4\text{H}_2\text{O}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$; — $\text{Mg(C}_4\text{H}_3\text{O}_4)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$. — $\text{Ca.C}_4\text{H}_2\text{O}_4$ löslich; — $\text{Ca(C}_4\text{H}_3\text{O}_4)_2 + 5\text{H}_2\text{O}$. — $\text{SrC}_4\text{H}_2\text{O}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$; — $\text{Sr(C}_4\text{H}_3\text{O}_4)_2 + 8\text{H}_2\text{O}$. — $\text{Ba.C}_4\text{H}_2\text{O}_4 + 2\text{HO}$. Beim Neutralisiren einer conc. wässrigen Maleinsäurelösung mit Barytwasser entsteht nach einigen Minuten eine zitternde Gallerte, die zu Krystallblättchen austrocknet. 100 Thle. von 20° lösen 11,17 Thle. Salz (REGNAULT, A. 19, 151). Hält $1\text{H}_2\text{O}$. (ANSCHÜTZ, B. 12, 2281). Nach BÜCHNER krystallisirt das Salz aus kochendem Wasser in Nadeln. — $\text{Ba(C}_4\text{H}_3\text{O}_4)_2$. — $\text{Zn.C}_4\text{H}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$. — $\text{Ni.C}_4\text{H}_2\text{O}_4$ (bei 100°). — $\text{Pb.C}_4\text{H}_2\text{O}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$. Freie Maleinsäure wird durch Bleizucker gefällt. Der Niederschlag geht auf Wasserezusatz in Blättchen über. in Essigsäure (PELOUZE); — $\text{Pb.C}_4\text{H}_2\text{O}_4 + \text{PbO}$ (bei 100°) Darstellung. Man tröpfelt saures Ammoniak in Bleiessig. Der Niederschlag löst sich beim Kochen und scheidet sich krystallinisch aus (OTTO, A. 127, 178). — $\text{Cu.C}_4\text{H}_2\text{O}_4$. Hellblaue Krystalle, in kochendem wenig löslich; — $\text{Cu.C}_4\text{H}_2\text{O}_4 + 2\text{NH}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$. — $\text{Ag}_2\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4$. Käsiges Niederschlag (REICH, A. 129, 178). — $\text{Ag.C}_4\text{H}_2\text{O}_4$ (bei 100°).

Die Maleinsäureester werden durch Behandeln von maleinsaurem Silber mit Alkyljodiden erhalten. Dabei ist jede Spur freien Jods zu vermeiden, weil die Maleinsäureester beim Erwärmen mit Jod quantitativ in Fumarsäureester übergehen (ANSCHÜTZ, B. 12, 2282).

Dimethylester $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4 = \text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4(\text{CH}_3)_2$. Flüssig. Siedep.: 205° (i. D.); $n_D^{20} = 1,1529$ bei 14° . Geht mit Bromdämpfen in Berührung, allmählich in Fumarsäuredimethylester und dann in Dibrombernsteinsäureester über.

Diäthylester $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4 = \text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4(\text{C}_2\text{H}_5)_2$. Flüssig. Siedep.: 225° (i. D.). Giebt mit Brom Dibrombernsteinsäureäthylester.

Anhydrid $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_3$. Bildung. Bei raschem Destilliren von Maleinsäure (oder Fumarsäure) und Beseitigen des zuerst übergehenden Wassers. — Schmelzp.: 60° . (FITZIG, A. 188, 87); 53° (ANSCHÜTZ, B. 12, 2281); Siedep.: 196° (KEKULÉ, A. Spl. 2, 93) (i. D.) (ANSCHÜTZ). Verbindet sich mit Brom bei 100° zu Isodibrombernsteinsäure-Anhydrid. Wird von Wasser leicht in Maleinsäure übergeführt. Dampfdichte = $94-98$, Wasserstoff = 2). (HÜBNER, SCHREIBER, Z. 1871, 713).

Chlormaleinsäure $\text{C}_4\text{H}_3\text{ClO}_4$. Eine solche Säure ist bis jetzt weder aus Fumarsäure erhalten, noch in Maleinsäure zurückgeführt worden. Vielleicht ist die Säure Weinsäure Chlorfumarsäure. Da die Säure aus Benzol in ein Anhydrid übergeht, das sich mit Wasser wieder zu derselben Chlormaleinsäure verbindet, — also Maleinsäure ganz analoges Verhalten zeigt — dürfte sie wohl als Chlormaleinsäure anzusprechen sein.

Bildung. 1. Aus Weinsäure. Beim Erhitzen von 1 Thle. Weinsäure mit PCl_5 wird Chlormaleinsäurechlorid $\text{C}_4\text{HClO}_4\text{Cl}$ erhalten, das man durch Erhitzen mit Luftstrome auf 120° von beigemengtem POCl_3 befreit. (PERKIN, DUPPA, A. 11, 129). Das Chlorid giebt mit Wasser Chlormaleinsäure und mit Alkohol Chlormaleinsäure. Chlormaleinsäure bildet mikroskopische Krystalle. Leicht löslich in Wasser und in Alkohol. — Wird von Natriumamalgam in Bernsteinsäure übergeführt (PERKIN, A. 129, 129). $\text{K.C}_4\text{H}_3\text{ClO}_4$. Schwerlösliche Krystalle. — Das neutrale Kaliumsalz krystallisirt und ist leichter. — $\text{Ag}_2\text{C}_4\text{HClO}_4$. Amorpher Niederschlag.

Äthylester $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}_4\text{HClO}_4$. HENRY (A. 156, 178) erhielt Chlormaleinsäureäthylester aus Weinsäureester und PCl_5 . Zur Darstellung desselben lässt man absoluten Äthylalkohol allmählich zu Chlormaleinsäurechlorid fließen. Man fällt mit viel Wasser und

ether aus. — Siedep.: 243—245° bei 735 mm; spec. Gew. = 1,178 bei 20° (CLAUS, 80). Cyankalium wirkt in wässrig-alkoholischer Lösung auf den Ester leicht ein, heftig unter Bildung eines Substitutionsproduktes. Kocht man das Produkt mit der Salzsäure, so resultirt Bernsteinsäure. $C_4H_3ClO_4 + HCN = C_4H_3(CN)O_4 + HCl$, $(CN)O_4 + HCN = C_4H_3(CN)_2O_4$ (Dicyanbernsteinsäure) und $C_4H_3(CN)_2O_4 + 4H_2O = \frac{1}{2} + 2CO_2 + 2NH_3$ (CLAUS).

Chlormaleaminsäure-Ester $C_4H_3ClNO_4 = (CO.NH_2).C_2HCl.CO_2.C_2H_3$. *Bildung.* Stündigem Stehen von Chlormaleinsäure-Ester mit (1 Mol.) 5procentigen, alkoholischen Natriums (CLAUS, VOELLER, B. 14, 150). — (Große Tafeln (aus Alkohol), Rhomben der Fasser). Schmelzp.: 102°. Löslich in heißem Wasser.

Aus Benzol. Benzol vereinigt sich mit chloriger Säure zu Trichlorphenomal- $C_4H_3Cl_3O_4$. In den Mutterlaugen von dieser Säure ist eine amorphe (isomere?) enthalten, die sich mit Aether ausschütteln lässt. (CARIUS, A. 142, 139). Entfernt man sie mit Barytwasser, so entstehen $BaCl_2$, $BaCO_3$ und chlormaleinsaures Baryum. Entfernt das gelöste Chlor mit Silberoxyd, das Baryum mit Schwefelsäure, neutral die Hälfte der Lösung mit Pottasche und erhält, durch Hinzufügen der anderen Säure, schwerlösliches saures chlormaleinsaures Kalium (CARIUS, A. 155, 217). — Die Säure krystallisirt in kleinen Nadeln. Schmelzp.: 171—172°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether. Destillirt bei 180° unter Anhydridbildung. Wird von HJ Bernsteinsäure reducirt.

$C_4H_3ClO_4 + H_2O$. Rhombische (?) Krystalle. 100 Thle. Wasser von 16° lösen 6,13 Thle. salzigen Salzes. — $Ba.C_4H_3ClO_4 + 2\frac{1}{2}H_2O$. Krystallrinden, in heißem Wasser kaum löslich in kaltem. — $Pb.C_4H_3ClO_4$ (bei 100°). Amorpher Niederschlag.

Brommaleinsäure $C_4H_3BrO_4$. *Bildung.* Entsteht, neben Dibrombernsteinsäure, Dibrombernsteinsäure, Isobrommaleinsäure und Dibrommaleinsäure, beim Erhitzen von Maleinsäure mit Wasser und Brom auf 180° (KEKULÉ, A. 130, 1). Beim Kochen von maleinsäurem Baryum fällt traubensaures Baryum nieder, während saures brommaleinsaures Baryum gelöst bleiben. $2C_4H_3Br_2O_4.Ba = Ba(C_4H_3BrO_4)_2 + 2H_2O$. (KEKULÉ, A. Spl. 1, 367). Dieselbe Säure entsteht, neben Isobrommaleinsäure und sehr wenig einer Dibrombernsteinsäure, beim Erhitzen von Fumarsäure mit Brom und 20 Thln. Wasser im Rohr auf 100° (CARIUS, A. 149, 264). Man entzieht die Säuren der Lösung mit Aether, verdunstet den Aether und erhält beim Einleiten des Rückstandes über Schwefelsäure zunächst Isobrommaleinsäure und Brommaleinsäure. — *Darstellung.* 1 Thl. Dibrombernsteinsäure wird 2—3 Stunden mit 20 Thln. Wasser gekocht und die Lösung dann mit Aether ausgeschüttelt. (PETRI, A. 14, 1).

Wird in wässriger Lösung mit Aether ausgeschüttelt. Schmelzp.: 128° (P.). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether. Zerfließt an sehr feuchter Luft. Zerfällt bei der Destillation in Wasser und Anhydrid. Wird von Natriumamalgam in Fumarsäure (PETRI) und in Bernsteinsäure übergeführt. Bei der Elektrolyse von brommaleinsaurem Natrium mit Amalgam + Pol Kohlenoxyd (neben HBr). $Na_2.C_4H_3BrO_4 = Na_2 + 4CO + HBr$ (KEKULÉ, A. 130, 87). — Beim Kochen mit verd. Barytlösung wird Brommaleinsäure nicht verändert, beim Kochen mit überschüssigem, concentrirtem Aetzbaryt entstehen HBr, Essigsäure und Oxalsäure (CARIUS). — Verbindet sich mit rauchender Bromwasserstoffsäure bei Kälte zu Dibrombernsteinsäure; daneben wird Isobrommaleinsäure gebildet (PETRI). Brommaleinsaures Silber krystallisirt fast unzersetzt aus siedendem Wasser (K.). Giebt bei der Lösung des neutralen Kalisalzes feuchtes Silberoxyd, so wird schon in der Kälte alles Brom gefällt, und die Lösung hält oxymaleinsaures Kalium. $2C_4H_3BrO_4.K + Ag_2O + H_2O = 2C_4H_3O_5.K + 2AgBr$. (BOURGOIN, Bl. 19, 482).

$C_4H_3BrO_4 + 2H_2O$. Kleine Warzen. Verliert H_2O über Schwefelsäure (K.). — $Ca.C_4H_3BrO_4 + 4H_2O$. — $Ba.C_4H_3BrO_4 + 4H_2O$ (C.). Wird aus wässriger Lösung durch Silber in Nadeln gefällt; — $Ba(C_4H_3BrO_4)_2$ (bei 100°). Warzen, unlöslich in Alkohol (K.). $C_4H_3BrO_4 + H_2O$. Brommaleinsäure giebt mit Bleizucker einen anfangs verschwindenden Niederschlag. Später wird der Niederschlag beständig und löst sich beim Kochen leicht auf. Im kalten wird er als ein körniges Pulver abgeschieden. Er löst sich leicht in viel Bleizucker (KEKULÉ, A. 130, 10). — $Ag_2.C_4H_3BrO_4$. Käsiges Niederschlag, fast unzersetzt löslich in kaltem Wasser und daraus in Nadeln krystallisirend.

Ethylester $C_4H_5BrO_4 = C_4H_3BrO_4(CH_2)_2$. *Bildung.* Aus dem Silbersalz und Ethylalkohol (bei Abwesenheit freien Jodes). (ANSCHÜTZ, B. 12, 2284). — Siedep.: 237—238°. — 12° bei 30—40 mm. Geht beim Erwärmen mit Jod in Monobromfumarsäure über.

Äthylester $C_4H_5BrO_4 = C_4H_3BrO_4(C_2H_5)_2$. Siedep.: 256°, oder 143° bei 30—40 mm. spec. Gew. = 1,4095 bei 17,5° (ANSCHÜTZ).

Anhydrid C_4HBrO_3 . *Bildung.* Bei der Destillation von Brommaleinsäure (A. Spl. 1, 368); beim Erhitzen von Dibrombernsteinsäureanhydrid im Rohr (KEKULÉ, A. Spl. 2. 88); aus Dibrombernsteinsäure und Essigsäureanhydrid bei (ANSCHÜTZ, B. 10, 1884). — Siedep.: 215° (i. D.). Geht an feuchter Luft in Brsäure über. Verbindet sich mit rauch. HBr, in der Kälte, zu Dibrombernsteinsäure daneben entsteht Isobrommaleinsäure (ANSCHÜTZ).

Isobrommaleinsäure (Bromfumarsäure?) $C_4H_3BrO_4$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Isodibrombernsteinsäure auf 180° oder Kochen derselben mit Wasser. (K. Spl. 2, 91; 130, 1). Aus Dibrombernsteinsäure und Wasser im Rohr bei 140° (BAN, B. 12, 345). Aus Brommaleinsäure und rauchender Bromwasserstoffsäure in (PETRI; ANSCHÜTZ). — *Darstellung.* Wie Brommaleinsäure. — Blätter. In W. ziemlich löslich. Schmelzp.: $177-178^\circ$ (PETRI, A. 195, 63). Das Silbersalz zerfällt sehr leicht beim Kochen mit Wasser. — Die freie Säure geht durch Destillation beim Erhitzen auf 200° in Brommaleinsäure, resp. deren Anhydrid, über. Giebt mit derselben Tribrombernsteinsäure wie Brommaleinsäure. (ANSCHÜTZ, B. 10, 1886) beim Behandeln mit Natriumamalgam Fumarsäure und dann Bernsteinsäure. — Verbindet sich mit rauchender Bromwasserstoffsäure, sehr langsam in der Kälte bei 100° unter Bildung von Dibrom- und Isodibrombernsteinsäure (P.).

Amid $C_4HBrO_2(NH_2)_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von NH_3 in eine stark gekühlte Lösung des Imids in Alkohol (KISIELINSKI, J. 1877, 706). — Schmelzp.:

Imid $C_4HBrO_2.NH$. *Bildung.* Entsteht, neben Dibromsuccinimid, aus Succinimid (KISIELINSKI). — Schmelzp.: $150-152^\circ$.

Dibrommaleinsäure $C_4H_2Br_2O_4$. *Bildung.* Beim Bromiren von Bernsteinsäure (s. Brommaleinsäure). Die Säure ist mit den Wasserdämpfen etwas flüchtig, leicht aber mit den Dämpfen von conc. Bromwasserstoffsäure. Sie lässt sich durch Destillation von Brommaleinsäure trennen. Das Destillat wird bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet (KEKULÉ, A. 130, 2). — Entsteht ebenfalls bei der Einwirkung von Brom auf Brenzschleimsäure oder Mucobromsäure $C_4H_2Br_2O_3$ (HILL, B. 13, 736; LIMPRICT, A. 165, 294). — Geht schon bei gewöhnlicher Temperatur theilweise in Anhydrid über. Schmelzp.: $120-125^\circ$ (H.). Aeusserst löslich in Wasser, Alkohol, unlöslich in Benzol, CS_2 , $CHCl_3$, Ligroin.

$Ba.C_4Br_2O_4 + 2H_2O$. Rhombische Tafeln. 100 Thle. der wässrigen Lösung halten 5,66 Thle. wasserfreies Salz (HILL). Fast unlöslich in verdünntem Alkohol. — $Pb.C_4Br_2O_4$. Die freie Säure wird von Bleizucker gefällt. Das Salz löst sich etwas in siedendem Wasser und krystallisirt daraus in mikroskopischen Nadeln. — $Ag_2.C_4Br_2O_4$. Körnig-krystallinischer Niederschlag. Aus verdünnten Lösungen werden feine Nadeln erhalten. Detonirt heftig beim Erhitzen. Explodirt beim Erhitzen. Zersetzt sich nicht beim Kochen mit Wasser. Erst beim Erhitzen in Wasser auf 150° scheidet sich AgBr ab, und es entsteht Dioxymaleinsäure $C_4H_4O_6$ (HILL, B. 22, 443).

Anhydrid $C_4Br_2O_3$. *Darstellung.* Durch Destillation von Dibrommaleinsäure in saurem Strom (HILL, B. 13, 736). — Sublimirt in breiten Nadeln. Schmelzp.: $120-125^\circ$. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, CS_2 , Benzol, Ligroin. Löst sich in Wasser, dabei in Dibrommaleinsäure übergehend.

Halbaldehyd $C_4H_2Br_2O_3$ — s. Mucobromsäure S. 453.

Aldehyd $C_4H_2Br_2O_2$ — s. S. 453.

Amidomaleinsäure $C_4H_5NO_4 = C_2H(NH_2)(CO_2H)_2$. *Bildung.* Der entsteht beim Behandeln von Chlormaleinsäureester (aus Weinsäure dargestellt) mit alkoholischen Ammoniak in der Kälte (CLAUS, VOELLER, B. 14, 151). Die Amidomaleinsäure gewinnt man durch Zerlegen des Esters oder des leichter darstellbaren Amidomaleinsäureester mit alkoholischem Kali, Ansäuern der Lösung mit H_2SO_4 und Ausfällen mit Aether. — Sehr zerfließliche Krystallmasse.

$Ag_2.C_4H_5NO_4$. Dicker, gelblicher Niederschlag. Explodirt beim Erhitzen.

Aethylester $C_6H_{13}NO_4 = C_4H_5NO_4(C_2H_5)_2$. Kurze, dicke Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 100° . Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und Aether.

Aminsäureester $C_6H_{10}N_2O_3 = (CO.NH_2).C_2H(NH_2).CO_2.C_2H_5$. *Darstellung.* Chlormaleinsäureester bleiben 12 Stunden lang mit 300 ccm 5 procentigen alkoholischen Ammoniak kalt stehen (C., V.). — Lange Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 62° . Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

Amid $C_4H_7N_3O_2 = C_2H(NH_2)(CO.NH_2)_2$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Amidomaleinsäureester mit überschüssigem alkoholischem Ammoniak (C., V.). —

p.: 122°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, ziemlich leicht in kochendem

in $C_2H_5O_4$.

kon-, Citrakon- und Mesakonsäure stehen in demselben Verhältniss zu wie Fumarsäure und Maleinsäure. Itakonsäureanhydrid entsteht bei der Destillation von Citronensäure und geht bei der Destillation in Citrakonsäureanhydrid über. Citrakonsäure wandelt sich, beim Kochen mit verd. Salpetersäure oder Jodwasserstoff in Mesakonsäure um. Durch Erhitzen mit Wasser auf 120° wird Citrakonsäure in Itakonsäure zurückgeführt. Alle drei Säuren geben mit Natrium dieselbe Brenzweinsäure $CH_3 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. Die Additionsprodukte von Itakonsäure u. s. w. sind aber verschieden und werden daher als Ita-, Citra- oder brombrenzweinsäure u. s. w. bezeichnet.

Itakonsäure: $CH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2(CO_2H)$. (?) *Bildung.* Bei der Destillation von Citronensäure (BAUP, A. 19, 29) oder Itamalsäure $C_5H_6O_4$ (SWARTS). Aus Citronensäure und verd. schwefelsäurehaltigem Wasser bei 160° (MARKOWNIKOW, PURGOLD, Z. 1867, 1868). Aus Akonitsäure und Wasser bei 180° (PEBAL, A. 98, 94). — *Darstellung.* Citrakonsäureanhydrid wird mit 2—3 Vol. Wasser 6—8 Stunden lang auf 150° erhitzt und der Röhreninhalt in Schalen ausgegossen. Die von der auskrystallisirten Itakonsäure abgegossene Mutterlauge beim Concentriren keine Krystalle mehr giebt, wird aufs neue mit Wasser extrahirt (WILM, A. 141, 28).

Eigenschaften. Schmelzp.: 161°. Spec. Gew. 1,573—1,632 (SCHRÖDER, B. 13, 1072). Löslich in 17 Thln. Wasser von 10°, in 12 Thln. Wasser von 20°, in 4 Thln. Alkohol bei 15° (BAUP). Löslich in Aether. Verbindet sich mit Chlor, Brom, Jod, HJ; mit unterchloriger Säure zu Chloritamalsäure $C_5H_7ClO_4$. — Bei der Destillation von Itakonsäure werden symmetrisches Allylen $CH_2:C:CH_2$, Akrylsäure und Itakonsäure erhalten (AARLAND, J. pr. [2] 6, 265). — *Verhalten der Itakonsäure.* Itakonsäure: BARBAGLIA, B. 7, 465. — Freie Itakonsäure wird durch Eisenchlorid rothet. Bei Siedehitze entsteht mit überschüssigem Eisenchlorid ein unlöslicher Niederschlag; itakonsaures Ammoniak giebt einen braunen Niederschlag, der in verd. HCl in dunkelrothbrauner Farbe in überschüssigem Eisenchlorid löst. Durch Kochen in verd. HCl Lösung fällt, der Niederschlag löst sich aber beim Erkalten. (AARLAND, J. pr. [2] 6, 263).

Salze. BAUP. — $NH_4 \cdot C_5H_6O_4$. Tafeln, löslich in 1,25 Thln. Wasser von 12°. Krystallisirt in Nadeln. — $K \cdot C_5H_6O_4 + H_2O$. Blätter (CRASSO, A. 34, 65). — $Ca \cdot C_5H_6O_4 + H_2O$. Löslich in 45 Thln. Wasser von 18°, nicht reichlicher in heissem Wasser; — $Ca(C_5H_6O_4)_2$, löslich in 13 Thln. Wasser von 12°. — $Sr \cdot C_5H_6O_4 + H_2O$. (CRASSO). — $Ba \cdot C_5H_6O_4$. Kr.; — $Ba(C_5H_6O_4)_2 + H_2O$. — $Pb \cdot C_5H_6O_4 + H_2O$. Pulver; — $Pb(C_5H_6O_4)_2 + PbO$ L. 127, 181). — $Ag_2 \cdot C_5H_6O_4$. Pulver, kaum löslich in siedendem Wasser.

Itakonsäureester $(C_5H_8O_4)_n$. *Bildung.* Aus dem Silbersalz und Jodäthyl (SWARTS, J. 1873, 584). — Siedep.: 230°. Geht nach einigen Tagen in eine zähe polymere Modifikation über, bei der Destillation wieder den ursprünglichen Ester und beim Verseifen, ebenso Letztere, nur Itakonsäure giebt. Beim Behandeln von Itakonsäure mit Alkohol entsteht Mesakonsäureester und nur wenig Itakonsäureester (SWARTS).

Itakonsäureanhydrid $C_5H_6O_3$. *Bildung.* Findet sich unter den Destillationsprodukten der Citrakonsäure (ANSCHÜTZ, B. 13, 1542); bildet sich beim Erwärmen von Itakonsäure (MARKOWNIKOW, B. 13, 1844) oder itakonsaurem Silber (MARKOWNIKOW, B. 13, 1844) mit Chloracetyl. Schmelzp.: 68°. Siedet unzersetzt bei 139—140° bei 760 mm. Wandelt sich bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck in Citrakonsäureanhydrid um. Leicht löslich in $CHCl_3$; sehr wenig in kaltem Aether. Verbindet sich mit viel rascher als Citrakonsäureanhydrid zu Itakonsäure.

Chloritamalsäure $C_5H_7ClO_4$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Akonsäure $C_5H_6O_4$ mit PCl_5 (SWARTS, J. 1873, 584). — Krystallinische Krusten, in Wasser wenig löslich, beim Kochen mit Wasser in Akonsäure über.

Itadibrombrenzweinsäure $C_5H_6BrO_4$. *Bildung.* Aus Itakonsäure und HBr; — bei der Destillation von Itadibrombrenzweinsäure $C_5H_6BrO_4$ (SWARTS, J. 1873, 584). — Krystallwarzen, sehr wenig löslich in kaltem Wasser. Schmilzt bei 164° unter Zersetzung. Wird durch kochendes Wasser oder Alkalien in HBr und Akonsäure zerlegt; durch Zinn reduciren die wässrige Lösung zu Itakonsäure.

CO_2H

Citronensäure $CH_3 \cdot CH \cdot C \cdot CO_2H$ (?). *Bildung.* Bei der Destillation von Citronensäure (Handbuch.

itrakonsäure $C_6H_4BrO_4$. *Bildung.* Das Anhydrid dieser Säure entsteht aus Citrakonsäureanhydrid mit Brom auf 140° (KEKULÉ, A. Spl. 1, 351); Destillation von Citradibrombrenzweinsäure (KEKULÉ, A. Spl. 2, 97); beim Erhitzen von Brenzweinsäure mit Brom und Wasser auf 120° (LAGERMARK, Z. 1870, 299; USEMARK, A. 206, 19); das Silbersalz der Bromcitrakonsäure entsteht beim Erhitzen von Ag_2O in eine kalte, verdünnte Lösung von Citradibrombrenzweinsäure (Bl. 31, 252; 32, 368).

Die Bromcitrakonsäure erhält man beim Lösen des Anhydrids in heissem Wasser, es scheidet sich schon beim Eindampfen im Wasserbade, und selbst beim Stehen über Wasser, in Anhydrid über. Von Natriumamalgam wird sie in Brenzweinsäure übergeführt. — Zersetzt sich nicht beim Kochen mit Sodalösung (F., K.).

LAGERMARCK. — $(NH_4)_2C_6H_4BrO_4$. — $K_2C_6H_4BrO_4$. Zerfließliche, krystallinische Säure. $a.C_6H_4BrO_4 + 2H_2O$. Leicht löslich in Wasser, daraus durch absoluten Alkohol scheidet sich aus heisser, concentrirter Lösung in charakteristischen Krystallen mit Wasser (F., K.). — $Ba.C_6H_4BrO_4 + H_2O$. Scheidet sich beim Verdunsten der Lösung in Wasser in feinen Nadeln ab, die sich später zu Blättern zusammenlegen (F., K.). — $Ag_2C_6H_4BrO_4$. Flockiger, bald krystallinisch werdender Niederschlag, der sich beim Kochen in Wasser bräunt (L.; B.). Unlöslich in Wasser (L.). Zerfällt beim Erhitzen mit Wasser in CO_2 und Allylen $CH_2.C:CH$ (B.).

Anhydrid $C_6H_4BrO_4$. Bromcitrakonsäure geht schon beim Abdampfen der wässrigen oder beim Stehen über Schwefelsäure in das Anhydrid über. (KEKULÉ). *Darstellung.* Man erhitzt je 10 g Brenzweinsäure, 8 ccm Brom und 10 ccm Wasser 42 g auf 120° oder 9 Stunden lang auf $133-134^\circ$. Im letztern Falle ist die Ausbeute durch sekundäre Zersetzungsprodukte (CO_2 u. a.) (BOURGOIN, M. 28, 99).

Blätter (aus CS_2). Schmelzp.: $99-100^\circ$. (F., K.). Siedep.: 220° (L.). Spec. Gew. 35 bei 23° (gegen Wasser von 4°) (B.). Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heissem, leicht in heissem Schwefelkohlenstoff, wenig in $CHCl_3$, sehr wenig in Alkohol und Aether. Mit Wasserdämpfen flüchtig.

Salz und Dyslyt. *Bildung.* Aus Citrakonsäure und conc. Salpetersäure (BAUP, Z. 1871, 701). — *Darstellung.* 10 g Citrakonsäure werden mit 15 g Salpetersäure (spec. Gew. 1,4) erwärmt, bis die Reaktion beginnt, nach deren Beendigung man mit Wasser fällt. Die erhaltene Oel wäscht man mit Wasser, bringt es durch Umrühren zum Erstarren und lässt es einer fraktionirten Krystallisation aus Alkohol. Zunächst krystallisirt das Salz (BAUP, Z. 1871, 701).

Salz $C_6H_4N_4O_6$. Lange feine Nadeln. Schmelzp.: 189° . Löslich bei 10° in 100 Thln. Alkohol (von 88°) und in 1500 Thln. Alkohol (von 97°). In Wasser unlöslich, mit alkoholischem Kali salpetrigsaures Salz.

Salz $C_6H_4N_4O_6$. Krystallisirt aus Chloroform in grossen Prismen. Schmelzp.: $99,5^\circ$. (F.). Löslich bei 10° in 170 Thln. Alkohol (88°) und in 10000 Thln. Wasser. Mit alkoholischem Kali unter Bildung von salpetrigsaurem Salz und braunem Niederschlag.

mesakonsäure $CH_2.C \begin{matrix} \diagup CO_2H \\ \diagdown CH.CO_2H \end{matrix}$ *Bildung.* Beim Kochen von Citrakonsäure mit Salpetersäure (GOTTLIEB, A. 77, 268), conc. HJ (KEKULÉ), HCl (SWARTS, Z. 1873, 579). — Beim Erhitzen einer conc. wässrigen Lösung von Itakon- oder Citradibrombrenzweinsäure auf $180-200^\circ$ (SWARTS, J. 1873, 579). — Aus Citra- und Mesadibrombrenzweinsäure mit Kalium und Kupfer bei 150° (SWARTS, Z. 1868, 259). — *Darstellung.* Man kocht eine Gemenge von 2 Thln. Citrakonsäureanhydrid, 2 Thln. Wasser und 3 Thln. Salpeter (Gew. = 1,074 d. h. 1 Thl. conc. Säure und 4 Thle. Wasser) bis zum Beginn der Entwicklung rother Dämpfe. Die abgeschiedene Säure wird einmal aus Wasser umkrystallisirt (SWARTS, Z. 188, 73).

Die Säure krystallisirt aus Wasser in feinen Nadeln, aus Alkohol in Prismen. 100 Thle. Wasser lösen bei 14° 2,7 Thle. und bei Siedehitze 117,9 Thle. Mesakonsäure (PERAL, A. 78, 130). 100 Thln. Wasser von 14° und in 29 Thln. bei 22° (BAUP, A. 81, 97). 100 Thle. von 90° lösen bei 17° 30,6 Thle. und bei Siedehitze 95,7 Thle. Säure. Die Säure löst sich in 2,6 Thln. Weingeist (von 88°) bei 22° (B.). Schmelzp.: 117° . Sublimirt unzersetzt. — Verbindet sich nicht mit Bromwasserstoff, wohl aber beim Erhitzen auf $100-140^\circ$ zu Citrabrombrenzweinsäure. Krystallisirt sich Mesakonsäure gegen rauchende Salzsäure (FITTIG). Auch mit Brom kocht sich Mesakonsäure, erst in der Wärme, zu Mesadibrombrenzweinsäure. — Die wässrige Mesakonsäure geleitet, erzeugt Chlorcitramalsäure. Dieselbe Säure kocht sich eben Trichloraceton, beim Einleiten von Chlor in eine wässrige Lösung von

mesakonsaurem Natrium (MORAWSKI, *J.* 1874, 616; 1875, 543). — Bei der E von mesakonsaurem Kalium tritt gewöhnliches Allylen $\text{CH}_2\text{C}:\text{CH}$ auf (AAR pr. [2] 7, 142). — Mesakonsäure färbt sich wenig mit Eisenchlorid. Beim entsteht ein gelatinöser, braungelber Niederschlag, der sich beim Erkalten löst. saures Ammoniak giebt einen braunen, flockigen Niederschlag, der sich weder beim noch in überschüssigem Eisenchlorid löst (AARLAND, *J. pr.* [2] 6, 264).

Salze: PEBAL. — $\text{NH}_4\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_4$. Sehr kleine Prismen, löslich in 8 Thln. Wasser (BAUP). — $\text{Ca.C}_6\text{H}_5\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$. Sehr kleine Nadeln, löslich in 16,5 Thln. Wasser. Unlöslich in Alkohol (B.). — $\text{Ba.C}_6\text{H}_5\text{O}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$. Monokline Krystalle, ziemlich Wasser löslich; — $\text{Ba}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_4)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. Warzen oder Tafeln. — $\text{Pb.C}_6\text{H}_5\text{O}_4 + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ in der Kälte krystallinisch aus. Sehr schwer löslich in Wasser. Beim Fällen in der ist das Salz harzartig und hält nur $1\text{H}_2\text{O}$; — $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_4)_2$ (bei 100°), kleine Nadeln. mesakonsaures Blei. $2\text{Pb.C}_6\text{H}_5\text{O}_4 + \text{Pb}(\text{OH}).\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2 + \text{PbO}$. Durch Fällen von saurem Salz mit Bleiessig (OTTO, *A.* 127, 182). — $\text{Cu.C}_6\text{H}_5\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ (B.). — A Käsiger Niederschlag; — $\text{Ag.C}_6\text{H}_5\text{O}_4$. Nadeln, ziemlich leicht löslich in heißem Wasser.

Aethylester $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_4$. *Darstellung.* Aus Mesakonsäure, Alkohol und saure (PEBAL). — Siedep.: 220° bei 737 mm. Spec. Gew. = 1,043 bei 20° . Schwer in kaltem Wasser, etwas leichter in heißem.

4. **Crotakonsäure** $\text{CH}_3\text{CH}:\text{C}(\text{CO}_2\text{H})_2$ (?). *Bildung.* β -Chlor- α -Crotonsäure (S. mit Cyankalium in Cyancrotonsäure übergeführt und diese mit Salzsäure zerlegt (191, 74). $\text{C}_4\text{H}_4\text{ClO}_2.\text{C}_2\text{H}_5 + \text{KCN} + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_4\text{H}_5(\text{CN})\text{O}_2 + \text{KCl} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ u $(\text{CN})\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{C}_6\text{H}_6\text{O}_4 + \text{NH}_3$. — Die Säure bildet undeutliche, in Wasser, und Aether sehr leicht lösliche Krystalle. Schmelzp.: 119° . Zerfällt über 130° in Crotonsäure. Verbindet sich mit HBr zu einer Säure $\text{C}_6\text{H}_7\text{BrO}_4$.

$\text{NH}_4\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_4$. — $\text{K}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$. Kleine Krystalle. Leicht löslich in Wasser, in Alkohol; — $\text{K.C}_6\text{H}_5\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$. — $\text{Pb.C}_6\text{H}_5\text{O}_4$. Pulver, unlöslich in Wasser. — A Flockiger Niederschlag.

Methylester $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_4$. Aus dem Silbersalz und CH_3J . — Flüssig, nicht Spec. Gew. = 1,14 bei 15° .

5. **Säure** $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2\text{O}_4$. *Bildung.* Beim Kochen der Mutterlauge von der D der Trichlorglycerinsäure $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_3\text{O}_4$ mit Zinn und Salzsäure (SCHREDER, *A.* 1 Man fällt das Zinn mit Schwefelwasserstoff und schüttelt mit Aether aus.

Prismatische Krystalle. In kaltem Wasser ziemlich leicht löslich. Zerfließt in Aether. Reducirt Silber- und Kupfersalze, kann aber mit Alkalien ohne Z erhitzt werden. Wird von Natriumamalgam in Brenzweinsäure übergeführt.

$\text{Ca}(\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2\text{O}_4)_2$. Mikroskopische Nadeln. In Wasser ziemlich leicht löslich. — $\text{Ba} + \text{H}_2\text{O}$. Blättchen. Wird beim Neutralisiren der Säure mit Aetzbaryt erhalten. Man die Säure mit BaCO_3 , so entsteht $\text{Ba}(\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2\text{O}_4)_2 + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Kleine Nadeln.

3. Säuren $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4$.

1. **Hydromukonsäure.** *Bildung.* Beim Behandeln von Dichlormukonsäure $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2\text{O}_4$ mit Natriumamalgam (BODE, *A.* 132, 98). — Lange Säulen. Schmelzpunkt 110° . Löslich in 110 Thln. Wasser von 16° , leicht in heißem und in Weingeist, schwer in Aether. Wird von Natriumamalgam in Adipinsäure $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4$ übergeführt (LANGE, *A.* 165, 263). — Bringt man (1 Mol.) Brom in eine heiße wässrige Lösung von Hydromukonsäure, so entstehen Bromhydromukonsäure $\text{C}_6\text{H}_7\text{BrO}_4$ und Dibromhydromukonsäure $\text{C}_6\text{H}_6\text{Br}_2\text{O}_4$. Lässt man überschüssiges Brom einwirken, so wird die Dibromhydromukonsäure $\text{C}_6\text{H}_6\text{Br}_2\text{O}_4$ erhalten und beim Erhitzen von Hydromukonsäure mit Brom im Rohr auf 100° Tetrabromadipinsäure $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}_4\text{O}_4$. Bei der Einwirkung von (1 Mol.) Brom auf eine warme Lösung von Hydromukonsäure in Eisessig Isodibromadipinsäure $\text{C}_6\text{H}_8\text{Br}_2\text{O}_4$ (LIMPRICHT). — Die Salze der Hydromukonsäure sind meist lösliche, amorphe oder undeutlich krystallisirende Verbindungen. — $\text{Zn.C}_6\text{H}_8\text{O}_4$ ziemlich leicht löslich in heißem Wasser.

Die Hydromukonsäure ätherificirt sich äußerst leicht schon beim Kochen mit Aether.

Bromhydromukonsäure $\text{C}_6\text{H}_7\text{BrO}_4 + \text{H}_2\text{O}$. *Bildung.* Aus Hydromukonsäure in heißer, wässriger Lösung, und (1 Mol.) Brom (LIMPRICHT, *A.* 165, 265). — Schmelzp.: 183° . Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in kochendem. Zerfällt beim Abdampfen mit Wasser. Wird von Silberoxyd in Oxyhydromukonsäure übergeführt.

2. **Diakrylsäure** *Bildung.* Die paradipimalsauren Salze $\text{Me}^.\text{C}_6\text{H}_8$

200—250° in Diakrylate $Me^{\sim}_2.C_6H_5O_4$ über. Letztere nehmen an feuchter Luft gering Wasser auf und gehen wieder in Paradipimalate über (WISLICENUS, A. 293).

$Na_2.C_6H_5O_4$. Amorph, sehr zerfließlich. — $Ca.C_6H_5O_4$. Lässt sich auch durch Erhitzen von diakrylsäurem Calcium $Ca(C_6H_5O_3)_2$ auf 220° darstellen. — $Ba.C_6H_5O_4$. —



3. Tetrylendicarbonsäure (Homoitakonsäure) $C_6H_4O_4 = CO_2H.CH.CH_2$.

Bildung. Der Aethylester entsteht in sehr kleiner Menge, neben viel α -Aethylmilchsäure und Aethylmilchsäure-Ester, bei der Einwirkung von trockenem Natriumalkoholat auf Chlorpropionsäure-Ester (MARKOWNIKOW, KRENTOWNIKOW, *Ж.* 12, 449). $2C_2H_5ClO_2.C_2H_5-2HCl = C_6H_4O_4(C_2H_5)_2$.

Die freie Säure wird durch Kochen des Aethylesters mit rauchender Salzsäure erhalten. Sie krystallisiert in rhombischen Prismen. Schmelzp.: 170—171°. Sublimiert in feinen Nadeln. In heißem Wasser viel leichter löslich als in kaltem; leicht löslich in Alkohol, schwer in Aether. Nimmt direkt kein Brom auf; beim Erwärmen mit Brom bilden CO_2 und HBr gebildet. Natriumamalgam ist ohne Wirkung. Bildet kein Anhydrid; zersetzt sich bei der Destillation. Verbindet sich nicht mit HBr oder HJ . Beim Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure auf 140—160° entstehen jodfreie Säuren. — Salze krystallisieren meist schwer.

Das Natriumsalz ist ein Syrup. — $Pb.C_6H_4O_4 + \frac{1}{2}H_2O$. Krystallrinden; einmal ausgetrieben löst sich das Salz sehr schwer in Wasser. — Ag_2A . Amorpher Niederschlag, unlöslich in Wasser. Zersetzt sich nicht beim Kochen mit Wasser.

Methylester $(CH_3)_2.C_6H_4O_4$. Siedep.: 220°.

Aethylester $(C_2H_5)_2.C_6H_4O_4$. Angenehm riechende Flüssigkeit. Siedep.: 230°.

Allylmalonsäure $CH(C_2H_5)(CO_2H)_2$. **Bildung.** Der Aethylester entsteht aus Natriummalonsäureester $CH(Na)(CO_2C_2H_5)_2$ und Jodallyl (CONRAD, BISCHOFF, A. 204, 168).

Prismen. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether und in heißem Benzol. Schmelzp.: 70°. Zerfällt beim Erhitzen in CO_2 und Allylessigsäure $C_3H_5O_2$. Nimmt direkt 2 Atome Wasser auf.

$Ca.C_3H_5O_4$. Krystallpulver, schwer löslich in Wasser. — Ag_2A . Unlöslich in Wasser. Zerfällt bei 60° und zersetzt sich bei 100° vollständig.

Aethylester $C_{10}H_{16}O_4 = C_6H_4O_4(C_2H_5)_2$. Siedep.: 219—221°. Spec. Gew. = 1,017 bei 16° (gegen Wasser von 15°).

Säuren $C_nH_{n-2}O_4$.

Xeronsäure $CH_2.C(CH_3).CO_2H$ **Bildung.** Xeronsäureanhydrid entsteht beim an-

deren Kochen von Citrakonsäureanhydrid, daher auch schon bei der Destillation der Citronensäure (FITTIG, A. 188, 59). Das rohe Anhydrid wird mit Wasserdampf überleitet und das Destillat mit Wasser und $CaCO_3$ gelinde digeriert. Man filtriert und kocht zum Sieden wobei xeronsaures Calcium niederfällt.

Die freie Säure scheint nicht zu existieren; aus den Salzen wird durch Mineralsäuren Anhydrid in Freiheit gesetzt. Natriumamalgam ist ohne Wirkung auf die Säure. Sie mit Brom verbindet sie sich nicht.

$Ca.C_4H_{10}O_4 + H_2O$ (Charakteristisches Salz). Neutrales xeronsaures Ammoniak giebt mit Calcium erst beim Kochen einen flockigen, bald krystallinisch werdenden Niederschlag. Das Salz löst sich beim Erkalten kaum auf. Bei 130—140° entweicht nur $\frac{1}{2}H_2O$. —

$H_2O_4 + \frac{1}{2}H_2O$. Dem Calciumsalze ähnlich. — $Ag_2.C_4H_{10}O_4$. Pulveriger Niederschlag, unlöslich in siedendem Wasser.

Anhydrid $C_4H_8O_3$. Flüssig. Siedep.: 242° (i. D.). Erstarrt nicht bei -18°. Mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. Schwerer als Wasser. Löst sich wenig in kaltem Wasser, mehr in heißem. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Hexahydrophthalsäure **Bildung.** Beim Erhitzen von Dihydrophthalsäure $C_8H_6O_4$ mit Jodwasserstoffsäure auf 240—250° (MIZERSKI, B. 4, 558); beim Behandeln von Tetrahydrophthalsäure $C_8H_{10}O_4$ mit HJ oder mit Natriumamalgam (BAEYER, A. 166, 350). — Kleine Prismen oder Blättchen. Schmelzp.: 203—205° (B.). Schwer löslich in kaltem Wasser, etwas leichter in heißem. — Giebt mit Baryumacetat nur beim Erwärmen einen krystallinischen Niederschlag.

$Pb.C_8H_{10}O_4 + H_2O$. Bleiacetat erzeugt in einer kalten, wässrigen Lösung der Säure einen Niederschlag, bei Siedehitze, einen aus Blättchen bestehenden und in Essigsäure löslichen Niederschlag.

3. Säure $C_8H_{12}O_4$. *Bildung*. Der Aethylester entsteht, in kleiner Menge Einwirkung von trockenem Natriumalkoholat auf α -Brombuttersäure-Ester (MARK KRESTOWNIKOW. *Ж.* 12, 460). — $Ag_2.C_8H_{10}O_4$.

Aethylester $(C_2H_5)_2.C_8H_{10}O_4$. Siedep.: 250—253°.

5. Säuren $C_{10}H_{16}O_4$.

Camphersäure. a. Gewöhnliche oder Rechtscamphersäure:



(Tetrahydroäthylbenzoldicarbonsäure) (WREDEN, B. 10, 714). *Bildung* anhaltendem Kochen von Campher $C_{10}H_{16}O$ oder Campholsäure $C_{10}H_{18}O_2$ (F. A. 162, 262) mit conc. Salpetersäure. — *Darstellung*. Man erhitzt 150 g Campher (2 Stunden lang) im Wasserbade mit 2 Litern Salpetersäure vom spec. Gew. = 1,27 (2 Vol. liche Säure und 1 Vol. Wasser) in einem Kolben (von 8 Pfund Inhalt), an den ein vermittelst Gypsbrei angefügt ist. Sind die Dämpfe im Glasrohr nur noch schwach, concentrirt man den Kolbeninhalt, bindet die ausgeschiedene Säure an Natron, zu Salz mit Salzsäure und krystallisirt die Säure aus Wasser um (WREDEN, A. 163, 323). 48—53% vom angewandten Campher.

Blättchen oder Säulen; monokline Krystalle (ZEPHAROVICH, J. 1877, 640). S. 175—178° (FITTIG, TOLLENS, A. 129, 372); 187° (cor.) (RIBAN); 178° (cor. 180,7°) (F. A. 197, 92). Spec. Gew. = 1,193 (SCHRÖDER, B. 13, 1072). Molekulares Drehmögen = +38,87° (BOUCHARDAT, A. 72, 168). — Zerfällt bei Erhitzen in Anhydrid und Wasser. — Bei der Elektrolyse von camphersaurem Kalium entweicht am + Pol oxyd mit wenig Kohlensäure und Sauerstoff, am — Pol Wasserstoff (BOURGOIN 570). — Beim Erhitzen mit Wasser auf 170—180° geht Camphersäure in Mesocamphersäure über. Bei 280° entsteht eine neue Säure, wahrscheinlich Paracamphersäure (FLEISCH, J. 1873, 631). — Erhitzt man Camphersäure mit rauchender Salzsäure, so entstehen die Kohlenwasserstoffe C_8H_{14} und C_8H_{16} , neben CO und CO_2 . $C_8H_{16} + 2CO_2$; $C_{10}H_{16}O_4 = C_8H_{14} + H_2O + CO_2 + CO$ (WREDEN, A. 187, 169). 12stündigem Erhitzen von je 8 g Camphersäure mit 12 ccm destillirter Jodwasser- säure auf 200° entsteht Tetrahydroisoxylol C_8H_{14} (Siedep.: 119°). Wendet man je 4 g Camphersäure 8 ccm Jodwasserstoff (spec. Gew. = 1,7) an, so entsteht Tetrahydroisoxylol C_8H_{16} (Siedep.: 117—120°); ebenso mit bei 0° gesättigter Salzsäure Erhitzen auf 130° (WREDEN, A. 187, 156). — Beim Erhitzen mit syrupdicker Salzsäure auf 195—200° entstehen: CO, C_8H_{14} (Siedep.: 119°) und ein bei 250° siedendes Anhydrid (spec. Gew. = 0,889 bei 21°) (GILLE, *Gm.* VII [1], 411). — Bei der Destillation von Camphersäure oder campheraminsaurem Ammoniak mit Chlorzink wird Tetrahydroisoxylol C_8H_{14} , bei der Destillation des Ammoniaksalzes mit Phosphorsäure Campher $C_{10}H_{16}O$, neben wenig Tetrahydroisoxylol, gebildet (BALLO, A. 197, 322). — Beim Erhitzen von Camphersäure mit conc. Schwefelsäure entstehen CO und Sulfocampher $C_9H_{10}SO_6$. — Durch anhaltendes Kochen mit conc. Salpetersäure geht Campher in Camphoronsäure $C_9H_{12}O_5$ über. — Beim Erhitzen von Camphersäure oder Campheranhydrid mit Brom, im Rohr, entstehen zunächst Additionsprodukte und bei weiterem Erhitzen Bromcamphersäure, resp. deren Anhydrid (WREDEN, A. 163, 330). — Natriumamalgam ist ohne Wirkung auf Camphersäure (MEYER, B. 3, 118). — Beim Erhitzen mit Kali entstehen Buttersäure, Pimelinsäure $C_7H_{12}O_4$ und eine Säure $C_{10}H_{16}O_5$ (H. GRABOWSKY, A. 145, 205). Destillirt man Camphersäure mit Natronkalke bei 150° Temperatur, so entsteht Camphersäureanhydrid, in höherer Temperatur tritt Silberoxyd, CO₂ und Phoron $C_9H_{14}O$ ein (MEYER, B. 3, 117). Camphersaurer Kalk zerfällt bei Destilliren in $CaCO_3$ und Phoron (GERHARDT, LIÈS, A. 72, 293). Campher zerfällt bei der Destillation in Bleioxyd und Camphersäureanhydrid, neben einem Phoron (BOUCSEIN, J. 1855, 470). — Camphersaures Kupfer spaltet sich bei Erhitzen in Camphersäureanhydrid, Wasser und den Kohlenwasserstoff C_8H_{14} (Siedep.: 105°) (M. J. 1866, 410). $Cu.C_{10}H_{14}O_4 = C_8H_{14} + 2CO_2 + Cu$.

Löslichkeit der Camphersäure. 100 Thle. Wasser von 12° lösen 0,1 g Säure (BOURGOIN, J. 1868, 571). Löslich in 10—12 Thln. kochendem Wasser (L. BUCHHOLZ, KOSEGARTEN). Löslich in 0,89 Thln. Weingeist bei 12,5° und in 1 Thle. bei 62,5° (BRANDES, *Berz.* J. 4, 193). — Unlöslich in CS_2 .

Salze: BRANDES; KEMPER J. 1862, 270; 1864, 402. — $(NH_4)_2.C_{10}H_{14}O_4$, $C_{10}H_{16}O_4 + 3H_2O$ (?) (MALAGUTI). — Aethylaminsalz $(NH_2.C_2H_5)_2.C_{10}H_{16}O_4$. Kle-

KAMENSKI, B. 13, 520). — $Li_2.C_{10}H_{14}O_4$. Pulver, löslich in 1 Thl. Wasser (K.).
 Li_4O_4 . Undeutliche, zerfließliche Krystalle. — $K_2.C_{10}H_{14}O_4$. Zerfließlich. — $Mg.C_{10}H_{14}O_4$.
 Dünne Tafeln, löslich in 2,5 Thln. Wasser von 20°. Krystallisiert auch mit $12H_2O$
 $3^{1/2}H_2O$ (K.). — $Ca.C_{10}H_{14}O_4 + 4^{1/2}H_2O$, löslich in 12—15 Thln. Wasser (K.);
 $H_{14}O_4$, krystallisiert wasserfrei in grossen Säulen und mit $7H_2O$ in Krusten: —
 $2Ca.C_{10}H_{14}O_4 + 8H_2O$ (K.). — $Ba.C_{10}H_{14}O_4 + 4^{1/2}H_2O$. Nadeln, löslich in 1 Thl.
 $Ba_2(C_{10}H_{14}O_4)_2 + 2H_2O$. Säulen, löslich in 50 Thln. siedendem und in 120 Thln.
 mer (K.). — $Zn.C_{10}H_{14}O_4$. Schwerlösliches Pulver (K.). — $Pb.C_{10}H_{14}O_4$. Unlöslicher
 g. — $Cu.C_{10}H_{14}O_4$. Hellgrüner Niederschlag, fast unlöslich in Wasser. — Ag_2 .

ylcamphersäure $CH_3.H.C_{10}H_{14}O_4$. *Darstellung*. Man destillirt 2 Thle. Campher-
 4 Thln. Holzgeist und 1 Thl. conc. Schwefelsäure, gießt das Destillat zurück und
 die Destillation ebenso noch zweimal. Dann vermischt man den Retortenrückstand
 und lässt das ausgefällte und gewaschene Oel stehen, bis es krystallinisch geworden
 l. ch. [3] 38, 483).

bische Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 68°. Zersetzt sich bei der Destillation
 ung von Camphersäureanhydrid. Sehr wenig löslich in Wasser, sehr leicht in
 Aether, $CHCl_3$. Drehungsvermögen = 51,4°. Die Säure giebt mit Blei- oder
 at Niederschläge.

ylester $(C_2H_5)_2.C_{10}H_{14}O_4$. *Bildung*. Bei der trocknen Destillation der Aethyl-
 ure (MALAGUTI, A. ch. [2] 64, 152). Man löst das Destillat in Alkohol, lässt
 bersäureanhydrid auskrystallisiren und fällt die Mutterlauge mit Wasser. —
 Siedep.: 285—287°. Spec. Gew. = 1,029 bei 16°. Unlöslich in Wasser. Wird
 acetyl nicht angegriffen (MEYER, B. 3, 118).

oräthylester $(C_2H_5Cl)_2.C_{10}H_{14}O_4$. *Bildung*. Beim Einleiten von Chlor in
 urester (MALAGUTI, A. ch. [2] 70, 360). — Oelig. Spec. Gew. = 1,386 bei
 llt mit alkoholischem Kali in Essigsäure, Camphersäure und Alkohol.

ylcamphersäure $C_2H_5.H.C_{10}H_{14}O_4$. *Bildung* wie Methylcamphersäure (MALA-
 b. [2] 44, 151). — Syrup. Spec. Gew. = 1,095 bei 20,5°. Wenig löslich in Alkohol
 r. Löst sich in Alkalien und wird daraus durch Säuren gefällt. Zerfällt bei
 lation in neutralen Ester und Camphersäureanhydrid. $2C_2H_5.H.C_{10}H_{14}O_4 =$
 $H_{14}O_4 + C_{10}H_{14}O_3 + H_2O$.

$I_3.C_{10}H_{14}O_4$. Gelatinöser Niederschlag.

hersäurechlorid $C_{10}H_{14}O_4.Cl_2$. *Darstellung*. Aus Camphersäure (2 Mol.) PCl_5
 R, A. 120, 252). — Gelbliche Flüssigkeit, schwerer als Wasser, wird bei 200°
 lzt. Zersetzt sich langsam mit kaltem Wasser.

hersäureanhydrid $C_{10}H_{14}O_3$. *Bildung*. Beim Erhitzen von Camphersäure:
 hersäure und (1 Mol.) PCl_5 (GERHARDT, CHIOZZA, A. 87, 294). Beim Lösen
 hersäure in viel conc. Schwefelsäure und Fällern mit Wasser (WALTER). —
 g. Man kocht Camphersäure mit Chloracetyl (ANSCHÜTZ, B. 10, 1881).

, rhombische (MONTGOLFIER, A. ch. [5] 14, 86) Säulen (aus Alkohol). Schmelzp.:
 Siedet oberhalb 270° unzersetzt. Spec. Gew. = 1,194 bei 20,5°. Sehr wenig
 Wasser, leicht in Alkohol und noch leichter in Aether. Geht beim Kochen
 r langsam in Camphersäure über. Bildet mit Ammoniak campheraminsaures
 . $[\alpha]_D = -7^{\circ}7'$ (in C_6H_6 gelöst) (MONTGOLFIER).

horylsuperoxyd $C_{10}H_{14}O_4(?)$. *Bildung*. Aus Camphersäureanhydrid und
 peroxyd (BBODIE, A. 129, 284). — Nur in Lösung bekannt. Bleicht Indigo,
 mit Salzsäure Chlor, entfärbt nicht Uebermangansäure. Zerfällt beim Kochen
 off und Camphersäure.

hersäureamid $C_{10}H_{14}O_4(NH_2)_2$. *Bildung*. Aus dem Chlorid und Ammoniak-
 ssier, A. 120, 253). — Zäh Masse; erstarrt nach einigen Wochen zu einer
 krystallinischem Bruche. Löslich in Aether und Alkohol. — Bildet sich auch
 iten von NH_3 in eine Lösung von Camphersäureanhydrid in absolutem Alkohol (?)

heraminsäure $NH_2.C_{10}H_{14}O_4.OH$. *Darstellung*. Man leitet Ammoniakgas in
 de Lösung von Camphersäureanhydrid in absolutem Alkohol. Beim Erkalten krystalli-
 raminsäures Ammoniak, das man mit Salzsäure zerlegt (LAURENT, A. 60, 326).

rinklige Prismen, ziemlich löslich in heissem Wasser, weniger in kaltem,
 Weingeist. — Das Ammoniaksalz giebt bei der Destillation Campherimid
 H. Erhitzt man es aber mit trockenem Chlorzink, so entsteht Tetrahydroiso-
 , und etwas Camphoterben $C_{10}H_{17}$ (BALLO).

$\text{NH}_4\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{NO}_3 + \text{H}_2\text{O}$. Schmilzt bei 100° . — $\text{Pb}(\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{NO}_3)_2$. Das Ammoniaknatrium in wässriger Lösung nicht von Bleizucker gefällt. Aus conc. alkoholischen Lösungen Körper scheiden sich beim Erkalten kleine Nadeln ab. — $\text{AgC}_{10}\text{H}_{16}\text{NO}_3$. Darstellung beim Bleisalz. — Nadeln.

Campherimid $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{NH}$. *Bildung*. Beim Erhitzen von campheraminsäurem Ammoniak auf 150 – 160° (LAURENT). — Blättchen oder sechseckige Tafeln (aus Alkohol) siedet unzersetzt. Leicht löslich in kochendem Alkohol. Schmilzt im zugeschmolzenen Rohre bei 180° (BALLO, A. 197, 332).

Camphersäure-Aethylimid $\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{NO}_2 = \text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)$. *Bildung*. Bei trockener Destillation von camphersäurem Aethylamin und beim Behandeln dieses Salzes mit PCl_5 (WALLACH, KAMENSKI, B. 14, 164). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzpt. 49 – 50° ; Siedep.: 275 – 276° .

Campheräthylimid - Aethylimidin $\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O} = \text{C}_8\text{H}_{14}\left\langle \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{C}(\text{N.C}_2\text{H}_5) \end{smallmatrix} \right\rangle \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)$. *Bildung*. Beim Behandeln von camphersäurem Aethylamin mit 4 Mol. PCl_5 (WALLACH, KAMENSKI, B. 13, 520). — Durch Ueberleiten von Aethylamin über Campheräthylchlorid (durch Vermischen gleicher Moleküle Campheräthylimid und PCl_5 bei 0°) $\text{C}_8\text{H}_{14}\left\langle \begin{smallmatrix} \text{CCl}_2 \\ \text{CO} \end{smallmatrix} \right\rangle \text{N.C}_2\text{H}_5 + \text{NH}_2\text{CH}_3 = \text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O} + 2\text{HCl}$. — Zur Reinigung wird die Base in Aether gelöst und in die Lösung Salzsäuregas eingeleitet. Es fällt dann reine salzsaure Base aus (WALLACH, KAMENSKI, B. 14, 162). — Flüssig. Siedep.: 285 – 286° . Spec. Gew. = 1,01 bei 20° . Fast unlöslich in Wasser. Starke Base. Zerfällt beim Erhitzen mit Salzsäure auf 200° in Aethylamin und Camphersäure-Aethylimid; wird durch Erhitzen mit starker Jodwasserstoffsäure nicht verändert.

$\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O.HCl}$. Zerfließlich, krystallinisch. — $(\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O.HCl})_2\text{PtCl}_4$. Spießige Krystalle (aus verdünntem Alkohol). — $\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O.HJ}$. Gelbliche, in Wasser schwer lösliche Nadeln.

Aethylderivat $\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O.C}_2\text{H}_5\text{J}$. *Bildung*. Aus $\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}$ und $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ bei 0° (W., K.). — Das Jodid ist schwer löslich in Aether und schmilzt unter Zersetzung bei 244 – 245° .

Camphersäurenitril $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2 = \text{C}_8\text{H}_{14}(\text{CN})_2$. *Bildung*. Entsteht in kleiner Menge neben den Kohlenwasserstoffen C_8H_{14} und $\text{C}_{20}\text{H}_{32}$; bei der Destillation von camphersäurem Ammoniak mit P_2O_5 (BALLO, A. 197, 334). — Krystallinisch. Sublimiert vorher zu schmelzen. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

Bromcamphersäureanhydrid $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{BrO}_3$. *Bildung*. Camphersäure und ihr Anhydrid verbinden sich beim Erhitzen, im Rohr, mit Brom zu Additionsprodukten $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{BrO}_3$ resp. $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{Br}_2$, die rubinrothe, lange Prismen bilden und an der Luft in Bromcamphersäure (oder deren Anhydrid) zerfallen. Erhitzt man längere Zeit, so wird Bromcamphersäureanhydrid gebildet (WREDEN, A. 163, 330). — *Darstellung*. Je geschmolzenen Camphersäureanhydrids werden mit 20–25 g Brom auf 130° erhitzt, bis die Masse homogen roth geworden ist, und dann bei 115° bis zur Farblosigkeit. Durch zeitweises Oeffnen der Röhren wird der gebildete Bromwasserstoff ausgelassen. Die Krystalle werden gepresst und aus siedendem Chloroform umkrystallisiert.

Dicke, kurze, prismatische Krystalle. Schmelzpt.: 215° . Schwer löslich in Alkohol, krystallisiert aus siedendem Alkohol (von 95%) unter theilweiser Zersetzung. Geht beim Kochen mit Wasser oder durch Natriumamalgam in Oxycamphersäureanhydrid $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4$ über. Beim Erhitzen mit conc. Ammoniak auf 150° entsteht Amidocamphersäureanhydrid $\text{C}_{10}\text{H}_{13}(\text{NH}_2)\text{O}_3$. — PCl_5 ist ohne Wirkung.

Oxycamphersäureanhydrid $\text{C}_{10}\text{H}_{16}(\text{OH})\text{O}_3$. *Bildung*. Bei anhaltendem Kochen von Bromcamphersäureanhydrid mit Wasser (WREDEN); aus Camphersäure und wässrigem Brom bei 100° (KACHLER, A. 162, 264). — Nadeln. Schmelzpt. 201° . Sublimiert bei 110° an. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Krystallisiert aus Wasser mit 1 Mol. Krystallwasser, das über Schwefelsäure entweicht. Verhält sich wie eine einbasige Säure. Giebt mit PCl_5 ein Chlorid, das mit Wasser Oxycamphersäureanhydrid regeneriert. Beim Destilliren des Calciumsalzes, beim Erhitzen der Säure mit Wasser auf 180° tritt Spaltung in Kohlensäure und den Kohlenwasserstoff C_8H_{14} (Siedep. 119°) ein. $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_4 = 2\text{CO}_2 + \text{C}_8\text{H}_{14}$. Es ist derselbe Kohlenwasserstoff, der auch bei der Destillation von Camphersäure und HJ erhalten wird.

$\text{Cd}(\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_4)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$. Prismen (W.).

Aethylester $\text{C}_2\text{H}_5\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_4$. *Bildung*. Aus Bromcamphersäureanhydrid und Alkohol bei 150° ; aus Oxycamphersäureanhydrid, Alkohol und Salzsäure (WREDEN). — I

men. Schmelzp.: 63° . Beginnt unter 100° zu sublimiren. Leicht löslich in Alkohol, schwer u. n. w., wenig in siedendem Wasser. Zerfällt mit conc. Kalilauge in Alkohol in Oxycamphersäureanhydrid.

Amidocamphersäureanhydrid $C_{10}H_{15}(NH_2)_2O_3$. *Bildung.* Bromcamphersäureanhydrid wird mit conc. Ammoniak so lange auf 150° erhitzt, bis in der Hitze alles gelöst ist. Das ausgeschiedene Amidoanhydrid wird aus Alkohol umkrystallisirt (WREDE, 1863, 339). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 208° . Sublimirt von 150° an. Schwer löslich in kaltem Alkohol, Aether, siedendem Wasser, leicht in siedendem Alkohol. Durch Saltriginsäureanhydrid geht es in Oxycamphersäureanhydrid über. Bleibt beim Erhitzen mit Wasser auf 150° unverändert. Geht beim Kochen mit 10procentiger Kalilauge in Amidocamphersäure über und mit conc. Aetzkali in Oxycamphersäureanhydrid.

Amidocamphersäure $C_{10}H_{15}(NH_2)_2O_3 + H_2O$. *Bildung.* Beim Kochen von Amidocamphersäureanhydrid mit 10procentiger Kalilauge und Fällen mit Salzsäure (WREDE).

Glänzende Prismen (aus Alkohol). Schmilzt bei 160° , dabei in Amidocamphersäureanhydrid übergehend. In kaltem Alkohol leichter löslich als das Anhydrid. Schwer löslich in Aether und kochendem Wasser. Das Krystallwasser entweicht bei 85° . Von saltriger Säure, conc. Salz- oder Schwefelsäure wird die Säure in Oxycamphersäureanhydrid übergeführt.

$Ca(C_{10}H_{15}NO_3)_2 + 2H_2O$. Prismen, leicht löslich in Wasser. — Ein Salz $Ca(C_{10}H_{15}NO_3)_2$ konnte nicht erhalten werden. — Das Kupfersalz bildet blaue, in Wasser leicht lösliche Nadeln. Die Lösung scheidet bei 60° Amidocamphersäureanhydrid aus.

Sulfocamphersäure $C_9H_{16}SO_6 + 2H_2O$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Camphersäure mit conc. Schwefelsäure (WALTER, A. ch. [3] 9, 177). $C_{10}H_{16}O_4 + H_2SO_4 = H_{16}SO_6 + CO + H_2O$. — *Darstellung.* Man löst Camphersäureanhydrid in überschüssiger conc. Schwefelsäure, erwärmt auf 65° und verdünnt mit Wasser, sobald die Entwicklung von CO nachgelassen hat. Die saure (filtrirte) Flüssigkeit schüttelt man mit Aether aus, wodurch Camphersäure und Mesocamphersäure entfernt werden. Dann wird durch Blei die Schwefelsäure gefällt, die Lösung durch H_2S entbleit und das Filtrat im Vacuum verdunstet (KACHLER, 169, 179).

Sechseckige, trikline (ZEPHAROVICH, J. 1877, 642) Prismen. Schmelzp.: $160-165^\circ$. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether. Zweibasische Säure. Wird von Salpetersäure (spec. Gew. = 1,25) zu $C_7H_{12}SO_7$ (Sulfopimelinsäure? oxydirt. Verhalten: KACHLER, l. c.

$(NH_4)_2C_9H_{16}SO_6 + H_2O$. — $K_2C_9H_{16}SO_6$. — $CaC_9H_{16}SO_6$. — $BaC_9H_{16}SO_6$. Gummi, sehr leicht löslich in Wasser, wenig in Alkohol. — $PbC_9H_{16}SO_6$. Amorph, leicht löslich in Wasser. — $PbC_9H_{16}SO_6 + 4H_2O$. Rhombische (ZEPHAROVICH) Prismen (K.), löslich in Wasser. — $C_9H_{16}SO_6 + BaC_9H_{16}SO_6$. — $Ag_2C_9H_{16}SO_6$. Krystallkrusten. Löslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol.

Verbindung $C_9H_{12}O_2$. *Bildung.* Beim Schmelzen von sulfocamphersäurem Kalium (2 Thln.) Aetzkali (KACHLER). $C_9H_{16}SO_6 = C_9H_{12}O_2 + SO_3 + 2H_2O$. Man säuert die Schmelze mit H_2SO_4 an, schüttelt mit Aether und destillirt den ätherischen Auszug. Triklin (ZEPHAROVICH, J. 1877, 641) Krystalle (aus Alkohol). Unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in heißem. Leicht löslich in Alkalien, daraus durch Säuren fällbar. Schmelzp.: 148° . Reducirt alkalische Silber- und Kupferlösung. Reagirt nicht mit Acetyl. Verbindet sich direkt mit Brom(?).

b. Linkscamphersäure. *Bildung.* Bei der Oxydation von linksdrehendem Campher (aus dem Oel der Matricaria Parthenium L.) mit Salpetersäure (CHAUTARD, J. 1863, 121). — Verhält sich ganz wie gewöhnliche Camphersäure, dreht nur eben so viel nach links wie Letztere nach rechts.

c. Inaktive Camphersäure (Paracamphersäure) $C_{10}H_{16}(CH_2)_2CO_2H_2$ (WREDE). *Bildung.* Beim Vermischen gleicher Mengen Rechts- und Linkscamphersäure in conc. alkoholischer Lösung scheidet sich unter (bis zu 30° betragender) Temperaturerhöhung inaktive Camphersäure ab. Dieselbe Säure entsteht beim Oxydiren von inaktivem (Lavendel-) Campher mit Salpetersäure (CHAUTARD, J. 127, 121). — Krystallisirt schwierig. Weniger löslich als die isomeren Säuren. 100 Thle. Wasser lösen 1 Thl., 100 Thle. Alkohol 33 Thle. und 100 Thle. Aether 28 Thle. Säure. In Chloroform ist sie noch schwerer löslich. Das Baryumsalz bildet prismatische, in 10 Thln. Wasser lösliche Nadeln.

Acetyl ester $(C_2H_5)_2C_{10}H_{14}O_4$. Siedep.: $270-275^\circ$, spec. Gew. = 1,03 bei 15° . Beim Erhitzen desselben mit alkoholischem Kali entsteht eine neue inaktive Säure, die pulverförmig, unkrystallisirbar und fast ganz unlöslich ist.

Anhydrid $C_{10}H_{14}O_3$. Kleine Nadeln (aus Alkohol). 100 Thle. $CHCl_3$ lösen 25 Thle., 100 Thle. Aether lösen 4 Thle., 100 Thle. Alkohol 1,5 Thle. Anhydrid.

Eine inaktive (?) Camphersäure entsteht bei der Oxydation von inaktivem Campher (ARMSTRONG, TILDEN, *B.* 13, 1756). — Schmelzp.: 202° Das Anhydrid bei 223°.

d. Mesocamphersäure. *Bildung.* Beim Erhitzen von je 5 g Camphersäure mit 30 ccm Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. 1,6) auf 150—160° oder bei 30stündigem Erhitzen von je 5 g Camphersäure mit 20 ccm bei 0° gesättigter Salzsäure auf 140° (WRECHT, *B.* 163, 328); bei der Einwirkung von conc. Schwefelsäure auf Camphersäure, neben camphersäure (KACHLER, *A.* 169, 179); bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Campher, daher in kleiner Menge in der Mutterlauge von der Darstellung der Camphersäure (KACHLER, *A.* 191, 146). Beim Erhitzen von Camphersäure mit Wasser auf 180° (neben Paracamphersäure?) (JUNGFLEISCH, *B.* 6, 680).

Krystallisiert undeutlich. Schmelzp.: 113°. Scheidet sich aus Alkohol und Aether als Oel ab. In Wasser leichter löslich als gewöhnliche Camphersäure. Löst sich in conc. Schwefelsäure, ohne in Anhydrid überzugehen. Beim Erwärmen entsteht aber gewöhnliche Sulfocamphersäure. — Beim Erhitzen entsteht aus Mesocamphersäure gewöhnliche Camphersäureanhydrid. — Bei anhaltendem Kochen mit ganz schwacher Salzsäure wird Mesocamphersäure völlig in eine Camphersäure über, die ganz mit der gewöhnlichen einstimmt, aber inaktiv ist. — Das Calciumsalz enthält Krystallwasser und krystallisiert in Blättchen.

e. Cholecamphersäure (Choloïdinsäure) $C_{10}H_{16}O_4$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Cholsäure $C_{24}H_{40}O_5$ mit Salpetersäure (LATSCHINOW, *Z.* 11, 312; *B.* 12, 1052); bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Galle (THEYER, SCHLOSSER, *A.* 50, 24); bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Choloïdinsäure (REDTENBACHER, *A.* 57, 145) oder auf Cholansäure (TAPPEINER, *A.* 239). — *Darstellung.* Man erwärmt Cholsäure so lange mit kleinen Mengen Salpetersäure (spec. Gew. = 1,37), als noch Einwirkung erfolgt, verdunstet die Lösung auf dem Wasserbade und zieht den Rückstand, nach dem Waschen mit Wasser, mit NH_3 aus. Die ammoniakalische Lösung versetzt man kochend mit überschüssigem Aetzbaryt, filtriert und säuert das Filtrat mit NH_3 an. Der Niederschlag wird mit Wasser und Aether gewaschen und aus schwachem Alkohol umkrystallisiert.

Scheidet sich aus der heißen, wässrigen Lösung haarförmig aus. Größere Krystalle lassen sich aus der Lösung in schwachem Weingeist (von 25—30%) erhalten. Schmelzp.: 270°, ohne zu schmelzen. 1 Thl. Säure löst sich bei 18° in 6797 Thln. Wasser, in 2771 Thln. absolutem Aether, in 301 Thln. Alkohol (von 28%), in 39,4 Thln. (44%), in 13,2 Thln. Alkohol (61%), in 8,4 Thln. Alkohol (78%), in 10,5 Thln. (99%). Bei Siedehitze löst sich 1 Thl. Säure in 554 Thln. Wasser und in 33 Thln. Alkohol (von 28%). — Für die Lösung in absolutem Alkohol ist (bei 18°) $[\alpha]_D = +57^\circ 50'$ für die Lösung in Eisessig (bei 18°) $[\alpha]_D = +57^\circ 50'$ (LATSCHINOW, *B.* 13, 1052). Zersetzt löslich in conc. Schwefelsäure oder Salpetersäure. Geht beim Erwärmen in Vitriolöl oder beim Erhitzen mit HCl auf 160° in Cholansäure $C_{20}H_{28}O_6$ über. Beim Behandeln von cholecamphersaurem Blei mit C_2H_5J oder der freien Säure mit Alkohol und HCl entstehen nur Ester der Cholansäure. — Die Salze sind in Wasser unlöslich (LATSCHINOW).

$K_2 \cdot C_{10}H_{14}O_4$. Amorph; — $K \cdot O_{10}H_{15}O_4 + 2H_2O$ (?). Krystallisierbar. — $Ca \cdot C_{10}H_{14}O_4 + 2H_2O$ (?). Amorph, in kaltem Wasser sehr löslich. — $Ba \cdot C_{10}H_{14}O_4 + 4\frac{1}{2}(5?)H_2O$. In Wasser äusserst leicht löslich. Wird durch Alkohol krystallinisch gefällt. — $Pb \cdot C_{10}H_{14}O_4 + 3H_2O$. Amorph, faseriger Niederschlag. — $Ag_2 \cdot C_{10}H_{14}O_4$. Faseriger Niederschlag.

6. Oxycamphocarbonsäure $C_{11}H_{18}O_4$. *Bildung.* Beim Kochen von Cyancampher mit conc. Kalilauge. $C_{10}H_{15}(CN)O + 3H_2O = C_{11}H_{18}O_4 + NH_3$ (HALLER, *B.* 3, 338). Kleine Warzen. Löslich in Alkohol und Aether, fast unlöslich in Wasser. — *Carbonate.*

Das Zinksalz ist in kaltem Wasser löslicher als in heissem. — $Pb \cdot C_{11}H_{18}O_4$. Amorpher Niederschlag, unlöslich in Wasser und Alkohol.

XXX. Säuren $C_nH_{2n-6}O_4$.

1. Acetylendicarbonsäure $C_4H_2O_4 + 2H_2O = \begin{matrix} C \cdot CO_2H \\ | \\ C \cdot CO_2H \end{matrix}$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Dibrom- oder Isodibrombernsteinsäure mit (4 Mol.) alkoholischen Kalis (BANDER, *B.* 10, 838). $C_4H_4Br_2O_4 = C_4H_2O_4 + 2HBr$. Das ausgeschiedene Kaliumsalz wird mit Schwefelsäure zerlegt und die Lösung mit Aether ausgeschüttelt.

ge Krystalle. In Wasser, Alkohol und Aether sehr leicht löslich. Die Krystalle an der Luft. Geht beim Behandeln mit Natriumamalgam in Bernsteinsäure über; verbindet sich direkt mit Brom zu Dibromfumarsäure $C_4H_4Br_2O_4$ (BANDER, B. 12, 2212). Fängt bei 100° an sich zu zersetzen, bei 182° ist die Zersetzung tüge. — Zweibasische Säure. Die Salze zersetzen sich beim Erwärmen mit Wasser, die freie Säure. Die Zerlegung scheint nach der Gleichung zu erfolgen: $C_4H_4O_4 + C_2H_2O_2$.

$C_4O_4 + 3\frac{1}{2}H_2O$. Feine Nadeln. — $KH.C_4O_4$. Kleine Krystalle. Schwer löslich in — $Zn.C_4O_4 + 1\frac{1}{2}H_2O(?)$. — $Pb.C_4O_4 + H_2O$. Kleine Krystalle. In Wasser völlig — $Cu.C_4O_4 + 3H_2O$. Blaue Blättchen, wenig löslich in kaltem Wasser. Zersetzt sich allmählich gewöhnlicher Temperatur (B. 12, 2212). — Das Silbersalz ist ein krystallinischer, ständiger Niederschlag, der sich beim Erwärmen mit conc. Salpetersäure heftig zersetzt und $AgCN$ abscheidet.

(O · CO

Itadibrombrenzweinsäure $C_6H_4O_4 = \dot{C}H : \dot{C}.CH_2.CO_2H$ (? FITTIG, A. 188, 102). *Bildung.* Beim von Itadibrombrenzweinsäure mit (überschüssiger) Soda (KEKULÉ, A. Spl. $C_6H_4Br_2O_4 = C_6H_4O_4 + 2HBr$. Ebenso aus Bromitakonsäure $C_6H_4BrO_4$ und WARTS, J. 1873, 584). — *Darstellung.* 29 Thle. Akonsäure, in möglichst concentrirter Lösung, werden mit $10\frac{3}{4}$ Thln. wasserfreier Soda neutralisirt und dann während des Kochens giebt man noch $5\frac{1}{2}$ Thle. Soda allmählich hinzu, wobei der Neuspunkt nicht zu überschreiten ist, indem sonst ölige Spaltungsprodukte auftreten. Beim feinsten krystallisirt akonsaures Natrium, das man mit Schwefelsäure versetzt und mit Aether abzieht (MILLY, A. 171, 158).

Rhomboide Krystalle (aus Wasser). Krystallisirt aus Aether (im Uhrglase) in charakteristischen, langgezogenen Blättern (M.). Schmelzp.: 164° . Nicht sublimirbar. Löslich in 1 Thln. Wasser von 15° (S.). Verbindet sich nicht direkt mit Brom (LIEBERMANN, 182), wird aber von Zink oder Zinn in Itakonsäure übergeführt (S.). Verbindet HCl und HBr zu Chlor-, resp. Bromitakonsäure (S.). — Essigsäureanhydrid ist wirkung. Beim Kochen mit Barytwasser entstehen Ameisensäure, Bernstein- und Oxyitakonsäure $C_6H_6O_5$ (M.). $C_6H_4O_4 + 2H_2O = CH_2O_2 + C_4H_4O_4$ und $+ H_2O = C_6H_6O_5$. — Einbasisch. Die Salze sind meist in Wasser leicht löslich, reagiren größtentheils sauer, ebenso der Methylester (M.). Das Baryumsalz $(O_4)_2$ geht beim Behandeln mit Aetzbaryt in ein Salz $Ba.C_6H_4O_5$ (oxyitakonsaures ?) über (S.).

$C_6H_4O_4 + 3H_2O$. Dünne rhombische Tafeln. In Wasser leicht löslich (K.). — $Ba(C_6H_4O_4)_2$ ist schwer. — $Zn(C_6H_4O_4)_2 + 8H_2O$. Große Krystalle. — $Cu(C_6H_4O_4)_2 + 4H_2O$. Lange, dünne Prismen. — $Ag.C_6H_4O_4$. Kleine Schuppen, leicht löslich in heißem Wasser, schwer in kaltem.

Methylester $CH_3.C_6H_4O_4$. *Darstellung.* Aus dem Silbersalz und Jodmethyl (MILLY). Dünne Prismen. Schmelzp.: 85° . Schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol, unlöslich in Aether.

Essigsäure $C_6H_4O_4$ entsteht auch beim Behandeln von Bromcitakonsäure mit Kalilauge (BOURGOIN, Bl. 32, 388).

(CH.CO

Mukonsäure $C_6H_8O_4 = \dot{C} : \dot{O} \quad C_2H_4.CO_2H$. *Bildung.* Beim Behandeln von Dibrom-

Mukonsäure $C_6H_4Br_2O_4$ (Schmelzp.: $175-190^\circ$ S. 498) mit Silberoxyd (LIMPRICHT, A. 188, 102). $C_6H_4Br_2O_4 = C_6H_4O_4 + 2HBr$. — Große (monokline?) Krystalle. Schmelzp.: 175° . Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether. Zersetzt sich beim Erhitzen mit Wasser. Zerfällt beim Kochen mit Baryt in Kohlensäure, Essigsäure, Bernsteinsäure und Oxymukonsäure $C_6H_6O_5(?)$. Mukonsäure ist einbasisch. Ihr Silbersalz ist sehr unbeständig. $C_6H_4O_4 + 4H_2O$. Krystallwarzen, leicht löslich in Wasser und daraus durch Alkohol fällbar.

Dichlormukonsäure $C_6H_4Cl_2O_4 + 2H_2O$. *Bildung.* Aus Schleimsäure und PCl_5 . Die Reaktion erfolgt zwischen saurem zuckersaurem Kalium und PCl_5 (BELL, B. 12, 1272; MOTTE, B. 12, 1571). $C_6H_{10}O_6 + 6PCl_5 = C_6H_4Cl_2O_4.Cl_2 + 6POCl_3 + 8HCl$ und $C_6H_4Cl_2O_4.Cl_2 + 2H_2O = C_6H_4Cl_2O_4 + 2HCl$. — *Darstellung.* Man erwärmt eine Mischung von (1 Mol.) Schleimsäure und (6 Mol.) PCl_5 . Bei 120° wird die Destillation begonnen und der Rückstand in Wasser gegossen, wodurch die meiste Dichlormukonsäure

gefällt wird. Das Filtrat neutralisirt man mit Kalk, dampft auf ein geringes Volumen und fällt mit Salzsäure (BODE, A. 132, 95).

Lange weiße Nadeln. Verliert das Krystallwasser bei 100° (DE LA MOTTE). Schmilzt nicht bei 215°. Löslich in 19 Thln. kochendem Wasser, äußerst wenig in kaltem Wasser, löslich in Alkohol, weniger in Aether. Starke zweibasische Säure. Wird beim Erhitzen mit Kalk oder Baryt nicht verändert. Eisenchlorid fällt die Säure oder ihr Ammoniumsalz röthlich. Natriumamalgam führt die Säure in Hydromukonsäure $C_6H_8O_4$ über. — Beim Erhitzen wird die meiste Dichloromukonsäure zersetzt, nur ein kleiner Theil bleibt unverändert bei 260°, ohne zu schmelzen (BELL). Brom wirkt erst bei 150° ein und dann unter völliger Zersetzung. Beim Erhitzen mit alkoholischem Kaliumbromid bis 200° wird alles Chlor der Dichloromukonsäure als KCl gefällt. Zugleich werden Essigsäure und Essigsäure gebildet. $C_6H_4Cl_2O_4 + 4H_2O = C_6H_8O_4 + 2C_2H_4O_2 + 2HCl$ (RICHT, A. 165, 260).

Das Calcium- und Baryumsalz sind ziemlich leicht löslich. Ersteres krystallisiert in Warzen, Letzteres in geraden rektangulären Tafeln. — Das Zinksalz ist ein mikroskopischer Niederschlag, löslich in 270 Thln. kaltem Wasser. — Saure Salze existiren nicht. $Ag_2.C_6H_4Cl_2O_4$ unlöslicher Niederschlag (L.).

Aethylester $(C_2H_5)_2.C_6H_4Cl_2O_4$. *Bildung.* Aus dem Chlorid und Alkohol (HAUS, A. 135, 251). — Säulen. Schmelzp.: 95–96° (BELL, B. 12, 1273).

Chlorid $C_6H_4Cl_2O_2.Cl_2$. *Darstellung.* Das durch Abdestilliren vom Phosphor befreite Produkt der Einwirkung von (6 Mol.) PCl_5 auf (1 Mol.) Schleimsäure wird mit Aether und die abgeschiedenen Krystalle aus CS_2 umkrystallisirt (WICHELHAUS). — Grob, die sich an feuchter Luft zersetzen. Beim Zusammenreiben des Chlorids mit ferromoniumcarbonat entsteht ein unlösliches Pulver (Dichlormukonsäureamid?)

4. Säuren $C_7H_8O_4$.

1. **Succinylpropionsäure** $CH_2.CO.CH.CO_2H$. *Bildung.* Der Aethylester $CH_2.CO.CH_2$

Säure $C_7H_8O_4$ entsteht beim Erwärmen von Succinylbernsteinsäuremononatrium $C_7H_5.H.C_8H_8O_6$ auf 100° (HERMANN, B. 10, 109). — Oel, nicht unzersetzbar flüchtig, löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Die Lösungen werden mit Eisenchlorid rein violett gefärbt.

2. **Cyclopsäure.** *Vorkommen.* In den Blättern von *Cyclopia Vogelii*, ein Surrogat (CHURCH, Bl. 15, 136). Die Säure wird durch Wasser ausgezogen. — Pulver. Die Lösung in Soda fluorescirt.

3. **Pinitannsäure.** *Vorkommen.* In den Nadeln von *Pinus sylvestris* (KAWALIER, J. 1853, 575); in den grünen Theilen von *Thuja occidentalis* (KAWALIER, J. 1853, 575). Röthlichgelbes Pulver. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether. Wird bei 100° und klebrig, zersetzt sich bei 130°. Die wässrige Lösung der Säure wird von Eisen dunkelrothbraun gefärbt. Sie giebt mit Bleizucker einen, schon in wenig Essigsäure unlöslichen, gelben Niederschlag. Sie fällt nicht Leimlösung. Ihre ammoniakalische Lösung wird an der Luft rothbraun durch Sauerstoffabsorption. Beim Kochen mit wässriger oder Schwefelsäure zerfällt sie in ein schwerlösliches rothes Produkt und eine artigen Körper.

5. **Tetrahydrophthalsäure** $C_8H_{10}O_4$. *Bildung.* Beim Destilliren von Hydrotetrachlorphthalan geht Tetrahydrophthalsäureanhydrid über. $C_{10}H_{12}O_8 = C_8H_{10}O_4 + H_2O + 2CO_2$ (BAEYER, A. 166, 346). — Grobe Blätter (aus Wasser). Schmilzt bei 96–100°. Sehr leicht löslich in Wasser. Geht beim Behandeln mit Natriumamalgam, oder mit HJ, in Hexahydrophthalsäure $C_8H_{12}O_4$ über; mit Bromwasser entsteht Brommalophthalsäure $C_8H_{11}BrO_5$. — Die freie Säure giebt mit Natrium oder Baryumacetat nur beim Kochen blättrig-krystallinische Niederschläge. — Leicht krystallisiren meist sehr schön.

$Ba.C_8H_8O_4 + H_2O$. Körnig-krystallinischer Niederschlag. — $Pb.C_8H_8O_4$ (bei 120°). Niederschlag, schwer löslich in Essigsäure.

Anhydrid $C_8H_8O_3$. Blätter (aus Aether). Schmelzp.: 68°. Unlöslich in Wasser; löst sich in heißem, dabei in die Säure übergehend. Leicht löslich in Aether.

6. **Diallylmalonsäure** $C_9H_{12}O_4 = C(C_2H_5)_2(CO_2H)_2$. *Bildung.* Der Aethylester durch Behandeln von Malonsäureester mit Natrium und Jodallyl (CONRAD, B. 1871, 204, 171). — Lange Prismen oder Nadeln. Schmelzp.: 133°. Zerfällt beim Erhitzen in Acrolein und Essigsäure.

Diallylessigsäure. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether und heissem Wasser. Das Calciumsalz ist in Wasser leicht löslich. — Ag₂A. Krystallpulver. 100 Thle. 21° lösen 0,258 Thle. Salz.

Ester $C_{12}H_{20}O_4 = (C_6H_{10}O_4(C_2H_5)_2)$. Siedep.: 240°. Spec. Gew. = 0,996 bei Wasser von 15°.

Säure $C_{16}H_{26}O_4$. Vorkommen. In den Epheublättern (DAVIES, J. 1878, 1879). Gibt ein Nitroprodukt $C_{16}H_{26}(NO_2)_2O_4$.

XXXI. Dreiatomige Alkohole $C_nH_{2n+2}O_3$.

Kohlenstoffatom im Allgemeinen nur eine Hydroxylgruppe zu binden vermag, beginnt die Reihe der frei existirenden dreiatomigen Alkohole erst mit dem C_3O_3 . Von Alkoholen mit geringerem Kohlenstoffgehalt sind nur ätherartige bekannt.

des Alkohols $CH(OH)_3$.

Ameisensäuremethyläther $C_4H_{10}O_3 = CH(OCH_3)_3$. Darstellung. Aus Holzform und Natrium (DEUTSCH, B. 12, 117). — Flüssig. Siedep.: 101–102°. Spec. Gew. = 0,974 bei 23°.

Ameisensäureäthyläther $C_7H_{16}O_3 = CH(OC_2H_5)_3$. Bildung. Beim Behandeln von Chloroform mit Natriumalkoholat (WILLIAMSON, KAY, A. 92, 346). $CHCl_3 + 3C_2H_5ONa = CH(OC_2H_5)_3 + 3NaCl$. — Darstellung. Natriumalkoholat wird durch Erhitzen im Wasserstoffstrome von Alkohol befreit, dann mit wasserfreiem Aether überlangsam Chloroform zugegeben. Man erwärmt im Wasserbade, schüttelt und verläßt bei völliger Erkaltung, mit Wasser. Die ätherische Schicht wird abgehoben, mit $CaCl_2$ getrocknet und rektifiziert (STAPFF, Z. 1871, 186). — Man trägt allmählich 7 Thle. Natrium in 12 Thln. $CHCl_3$, 14 Thln. absoluten Alkohol und etwas Aether ein (DEUTSCH, WICHELHAUS, LADENBURG, A. 152, 164).

Siedep.: 145–146°. Spec. Gew. = 0,8964. Bleibt bei -18° flüssig. In Wasser wenig löslich. Zerfällt beim Erhitzen mit Essigsäure oder Essigsäureanhydrid in Ameisensäure- und Essigester (SAWITSCH, J. 1860, 391). $CH(C_2H_5O)_3 + 3C_2H_4O_2 = CH_3COOC_2H_5 + 2C_2H_5COOC_2H_5 + H_2O$. — Ebenso erhält man beim Erhitzen mit Borsäure bei 100°: ameisensaures Aethyl, diborsaures Aethyl und Aether (BASSETT, J. 1860, 132, 54). $2CH(OC_2H_5)_3 + C_2H_4O.Na = CO + C_2H_5OH + 3(C_2H_5)_2CO$. — Brom wirkt, schon in der Kälte, auf den Aether ein und erzeugt Bromameisensäure- und Kohlensäureester (LADENBURG, WICHELHAUS, A. 152, 164). $CH_3COOC_2H_5 + 2Br = 2C_2H_5Br + C_2H_5CHO + (C_2H_5)_2CO + C_2H_5OH$.

Ameisensäurepropyläther $C_{10}H_{22}O_3 = CH(OC_3H_7)_3$. Darstellung. Aus Propylchlorid und Natrium. (DEUTSCH, B. 12, 117). — Siedep.: 196–198°. Spec. Gew. = 0,89 bei 23°.

Ameisensäureisobutyläther $C_{13}H_{28}O_3 = CH(OC_4H_9)_3$. Darstellung. Aus Isobutylchlorid, Chloroform und Natrium (DEUTSCH). — Siedep.: 220–222°. Spec. Gew. = 0,89 bei 23°.

Ameisensäureisoamyläther $C_{16}H_{34}O_3 = CH(OC_5H_{11})_3$. Bildung. Aus Chloroform und Natriumisoamylat (WILLIAMSON, KAY). — Siedet nicht unzersetzt bei 265–270°. Spec. Gew. = 0,864 bei 23° (DEUTSCH).

Triäthyläther (Trisulfäthylmethan) $C_7H_{14}S_3 = CH(SC_2H_5)_3$. Bildung. Beim Kochen einer wässrigen Lösung von Natriummercaptopid mit Chloroform (J. 10, 186; CLAESSON, J. pr. [2] 15, 176). — Hellgelbe Flüssigkeit von widerlichem Geruch. Löst sich nur mit Wasserdämpfen überdestilliren. Zerfällt mit Salzsäure in Ameisensäure und Mercaptan. Wird von Salpetersäure zu Sulfonsäure oxydirt.

Form $CH(CN)_3$ s. S. 116.

des Alkohols $C_2H_5(OH)_3$.

Triäthyläther (Aethenyltriäthyläther) $C_8H_{18}O_3 = CH_2C(OC_2H_5)_3$.

Bildung. Aus Trichloräthan $C_2H_3Cl_3$ (Siedep.: $72-75^\circ$) und Natriumalkoholat b 120° , neben $C_2H_2Cl(OC_2H_5)$ (GEUTHER, Z. 1871, 128). Isomer mit Aethylglyk (s. S. 417). Siedep.: 142° . Spec. Gew. = 0,94 bei 22° . Zerfällt beim Erhit Wasser auf $120-130^\circ$ in Alkohol und Essigsäure.

Dichloräthenyltriäthyläther $CHCl_2.C(OC_2H_5)_3$. **Bildung.** Beim Erhit Perchloräthylen C_2Cl_4 mit Natriumalkoholat auf $100-120^\circ$, neben anderen P (GEUTHER, FISCHER, J. 1864, 317). — Siedep.: 205° . Zerfällt, wahrscheinlich, mit in Alkohol und Dichloressigester und mit Natriumalkoholat in NaCl und glyoxylsäureester. (GEUTHER, BROCKHOFF, J. 1873, 315).

Aethylglykolacetal $C_8H_{18}O_3 = CH_2(OC_2H_5).CH(OC_2H_5)_2$ s. S. 417.

2. **Aethenyltriacetat** $C_8H_{12}O_6 = C_2H_3(C_2H_3O_2)_3$. **Bildung.** Entsteht, nebe saurem Glykol, aus Aethylenjodür und Silberacetat (WÜRTZ, A. 100, 115). — über 250° .

3. **Glycerin** $C_3H_8O_3 = CH_2(OH).CH(OH).CH_2(OH)$. **Vorkommen.** An Säu Fettreihe gebunden in fast allen Fetten und fetten Oelen. — **Bildung.** Bei der gährung des Zuckers. (PASTEUR, A. 106, 338). Wein enthält 0,978—1,667% (REICHARDT, Fr. 17, 109). — Tribromhydrin $C_3H_5Br_3$ setzt sich mit Silberaceta Bromsilber und Triacetin $C_3H_5(C_2H_3O_2)_3$. Letzteres wird von Baryt in Baryt und Glycerin zerlegt (WÜRTZ, A. 102, 339). Das benutzte Tribromhydrin war allyl und dieses selbst aus Glycerin dargestellt worden. Zu einer totalen Synt Glycerins gelangten FRIEDEL und SILVA (Bl. 20, 98), als sie aus Propylenchlorid Trichlorhydrin $C_3H_5Cl_3$ bereiteten und dieses durch Erhitzen mit Wasser in überführten. Das angewandte Propylen war aus Isopropylalkohol, resp. Aceton worden. — **Darstellung.** Man verseift (9 Thln.) Olivenöl mit (5 Thln.) Bleiglätte u Wasser. Die wässrige Lösung wird durch Schwefelwasserstoff entbleit und dann im W verdunstet. — Im Großen erhält man das Glycerin als Nebenprodukt bei der Ste fabrikation. Man verseift Talg mit Wasser und wenig (4%) Kalk (MILLY, J. 1855, papinischen Topf. Die wässrige Schicht wird abgelassen und mit überhitztem Wa destillirt. — Die Verseifung durch PbO ist bei einigen Fetten (Cacaobutter, Talg) ein ständige; durch alkoholisches Kali wird aber stets eine totale Verseifung bewirkt. Fr. 19, 291).

Anwendung. In der Medicin, Kosmetik, zur Darstellung von Nitroglycerin (l Füllen der Gasuhren u. s. w. Die Buchdruckerwalzen bestehen aus einem Gem Leim und Glycerin.

Dicker, stark süß schmeckender Syrup. Erstarrt langsam in der Kälte u sehr zerfließliche, rhombische Krystalle (LANG, J. 1874, 338). Schmelzp.: 17° (NINGER, B. 8, 643), 20° (NITSCHKE, J. 1873, 323). Siedep.: 290° (cor.) (MEX A. 114, 167); Siedep.: $179,5^\circ$ bei 12,5 mm; 210° bei 50 mm. (BOLAS, Z. 18 Glycerin verflüchtigt sich mit den Wasserdämpfen. — Auf 150° erhitztes Glyce mit ruhiger, blauer, nicht leuchtender Flamme. (GODEFFROY, B. 7, 1566); „l lampe“ (SCHERING, J. 1875, 1152). — Transpiration (Durchgang unter Druc capillare Röhren) des Glycerins: GRAHAM, A. 123, 107. Destillirt in reinem u unzersetzt. Enthält es Salze, so zerfällt es bei der Destillation zum Theil in Akrolei und Wasser (Darstellung von Akrolein aus Glycerin und $KHSO_4$). Die natürlich geben bei der Destillation ebenfalls Akrolein (Unterschied der fetten Oele von den ölen). — Bei der Destillation von 20 Thln. Glycerin mit 3 Thln. Chlorcalcium e Akrolein, Aceton, Propionaldehyd, Allylalkohol, Phenol und Glycerinäther (C (LINNEMANN, ZOTTA, A. Spl. 8, 254; ZOTTA, A. 174, 87). — In viel Wasser gelöstes geht, mit Hefe in Berührung, nach einigen Monaten in Propionsäure über. (BACHER, A. 57, 174). Reines Glycerin zeigt dies Verhalten nicht. (Roos, B. Mit Kreide und Käse liefert es wenig Alkohol und Buttersäure (BERTHELOT, A 50, 346). Bei der Gährung von wässrigem Glycerin mit Kreide (von SEXS) und erhielt BECHAMP (Z. 1869, 664) Weingeist und höhere Homologe desselben, E Propion-, Butter-, Valerian- und Capronsäure, CO_2 , H, N. (Vgl. HOPPE, H. 3. Bei der Gährung (in höchstens 32procentiger) wässriger Lösung, mit kohlenst durch einen Schizomyceten beobachtete FITZ (B. 9, 1348; 10, 276; 11, 42) die von Normalbutylalkohol, wenig Weingeist und Normalpropylalkohol (FITZ, B. 1 Capronsäure, wenig Buttersäure, Milchsäure, Essigsäure, CO_2 und H. In G anderer Spaltpilze wurden Weingeist und Buttersäure, neben etwas Essigsäure u oder gar keiner Bernsteinsäure, erhalten (B. 11, 1892). — Bei Gegenwart freien Alk Glycerin durch Ozon zu CO_2 , Ameisensäure und Propionsäure oxydirt (GORUP.

durch Schwefelsäure angesäuertes Glycerin liefert bei der Elektrolyse Ameisensäure, Oxalsäure, Glycerinsäure, Trioxymethylen $C_3H_6O_3$ und polymeres Trioxymethylen (RENARD, *A. ch.* [5] 17, 303). Braunstein und Schwefelsäure oxydiren das zu CO , und Ameisensäure (PELOUZE). Mit Salpetersäure (und wahrscheinlich mit Platinmohr) entstehen Oxalsäure und Glycerinsäure (SOKOLOW; DEBUS) und Ameisensäure. Glykolsäure, Glyoxylsäure, Traubensäure (HEINTZ, *A.* 152, 325) und Essigsäure (PRZIBYTEK, *Z.* 12, 214). — Beim Erhitzen mit festem Kali bildet sich Glykolsäure (REDTENBACHER) und zuletzt Ameisen- und Essigsäure (DUMAS, STAS, 158), sowie (Gährungs-) Milchsäure (HERTER, *B.* 11, 1167). — Chlor in wässriger Lösung geleitet bildet Glycerinsäure und ein in Aether lösliches, chlorhaltiges Produkt (VETZ, HABERMANN, *A.* 155, 131). — Erhitzt man Glycerin mit (4 At.) Brom und Wasser auf 100° , so entsteht Glycerinsäure, neben CO_2 und Bromoform. Bleibt Wasser weg, so entstehen Dibromhydrin $C_3H_6Br_2O$, Bromessigsäure und daneben auch Akrolein (BARTH, *A.* 124, 341). — Glycerin und Chlorschwefel liefern wesentlich Dichlorshydrin $C_3H_6Cl_2O$ (CARIUS, *A.* 124, 222).

Säuren verbindet sich das Glycerin direkt. — Bei der Einwirkung von Jodwasserstoff bilden sich Jodallyl, Propylen und bei überschüssigem HJ Isopropyljodid gebildet (MEYER, *A.* 139, 211). — Jodphosphor (oder Jodaluminium (W. R. H. *Bl.* 30, 126)) und Glycerin liefern Jodallyl und Propylen (BERTHELOT, LUCA, *A. ch.* [3] 44, 350). — Bei dieser Reaktion auch etwas Allylalkohol gebildet wird, so entsteht wahrscheinlich Allyljodhydrin $OH.C_3H_5.J$, das in Allylalkohol und Jod zerfällt. Der Allylalkohol reagiert mit HJ Allyljodid (HENRY, *B.* 14, 403). — Beim Erhitzen von Glycerin mit Salpetersäure auf 100° wird Letztere in CO_2 und Ameisensäure zerlegt (BERTHELOT, *A.* 152, 325). Wird das Gemenge aber auf 195° (und schließlich auf 250° — 260°) erhitzt, so zerfällt der zunächst gebildete Ameisensäureglycerinester in Allylalkohol, CO_2 und Ameisensäure (TOLLENS, *A.* 156, 130). — Beim Destilliren von Glycerin mit 2 Thln. Schwefelsäure entweicht ein zwiebelartig riechendes Oel, das bei 58° siedet. Spec. Gew. = 1,15. Es giebt mit HgO eine Verbindung, die aus Alkohol in bei 35° schmelzenden krystallisirt (SCHLAGDENHAUFFEN, *J.* 1873, 323).

Löslichkeit des Glycerins. Glycerin mischt sich in jedem Verhältniss mit Wasser und Alkohol. Es ist unlöslich in Aether und Chloroform. — Löslichkeit verschiedener Salze (Medicamente) in Glycerin: KLEVER, *Bl.* 18, 372. Löslichkeit von Seifen und Gyps in Glycerin: ASSELIN, *J.* 1873, 1063.

Specificisches Gewicht des Glycerins = 1,26 bei 15° , gegen Wasser von 4° (LEJEW).

Spec. Gew. (bei 12 — 14°) und Brechungsindices (bei $12,5$ — $12,8^\circ$) des wässrigen Glycerins (LENZ, *Fr.* 19, 302).

| Spec. Gew. | Brechungsindex. | Wasser-freies Glycerin | Spec. Gew. | Brechungsindex. | Wasser-freies Glycerin | Spec. Gew. | Brechungsindex. |
|------------|-----------------|------------------------|------------|-----------------|------------------------|------------|-----------------|
| | | 0 | | | 0 | | |
| 1,2691 | 1,4758 | 65 | 1,1733 | 1,4231 | 30 | 1,0771 | 1,3719 |
| 1,2557 | 1,4686 | 60 | 1,1582 | 1,4140 | 25 | 1,0635 | 1,3652 |
| 1,2425 | 1,4613 | 55 | 1,1455 | 1,4079 | 20 | 1,0498 | 1,3595 |
| 1,2292 | 1,4540 | 50 | 1,1320 | 1,4007 | 15 | 1,0374 | 1,3520 |
| 1,2159 | 1,4467 | 45 | 1,1183 | 1,3935 | 10 | 1,0245 | 1,3454 |
| 1,2016 | 1,4395 | 40 | 1,1045 | 1,3860 | 5 | 1,0123 | 1,3392 |
| 1,1889 | 1,4321 | 35 | 1,0907 | 1,3785 | 1 | 1,0025 | 1,3342 |

Nachweis von Glycerin in Bier, Wein u. s. w. Man verdunstet diese Flüssigkeit zur Trockne, zieht den Rückstand mit Alkohol aus, verdunstet denselben und giebt dem rückgebliebenen Wasser etwas Natron. Mit dieser Flüssigkeit wird Borax betupft und in die Flamme gebracht, welche sich nun bei Gegenwart von Glycerin grün färbt. Ammoniaksalze müssen zunächst entfernt werden (SENIER, LOWE, *J.* 1878, 1074).

Quantitative Bestimmung des Glycerins. Bei wässriger Glycerinlösung geschieht die Bestimmung des specifischen Gewichtes oder jene des Brechungsvermögens (verwendet man das ABBE'sche Refraktometer) Tabellen hierzu: LENZ. — Man behandelt die Probe mit einem Gemisch von conc. Salpetersäure und Schwefelsäure, wäscht das Nitroglycerin mit Wasser, trocknet es im Wasserbade und wägt 100 Thle. Nitroglycerin geben 190 Thle. Nitroglycerin (CHAMPION, PELLET, *J.* 1873, 954). — **Nachweis in Wein:** REICHARDT, *Fr.* 17, 109; NEUBAUER, BORGMANN, *Fr.* 17, 442.

Bestimmung im Bier. 50 ccm Bier werden durch Erwärmen von CO_2 hierauf mit 3 g gelöschtem Kalk versetzt, zum Syrup verdampft und nach Zug 10 g grobgepulvertem Marmor zur völligen Trokne verdunstet. Der Rückstand wogen und dann ein aliquoter Theil desselben mit 20 ccm Alkohol (von 88—90° Stunden lang im Extraktionsapparate behandelt. Das alkoholische Extrakt verse mit 25 ccm wasserfreiem Aether, filtrirt nach einer Stunde ab, wäscht den Rückstand mit wasserfreiem Alkohol-Aether (2:3), verdampft den Auszug, trocknet den Rückstand bei 100—110° und wägt ihn. Durch Verbrennen des gewogenen Glycerins erhält man die darin enthalten gewesene Menge Asche (CLAUSNITZER, *Fr.* 20, 80).

Verbindungen des Glycerins. Mit Basen. Glycerin löst Kali, Bleioxyd, alkalische Erden. Die Lösung von Kalk, Strontian oder Baryt in Glycerin wird mit Kohlensäure völlig gefällt (PULS, *J. pr.* [2] 15, 101). Bei Gegenwart von Kali auch Eisenoxyd, Kupferoxyd, Wismuthoxyd u. s. w. von Glycerin gelöst (PULS).

Natriumglycerinatl $\text{Na.C}_3\text{H}_7\text{O}_3$. **Bildung.** Man löst Natrium in absolutem und fügt Glycerin hinzu. Der Niederschlag besteht aus $\text{NaC}_3\text{H}_7\text{O}_3 + \text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ und äußerst zerfließliche Krystalle. Bei 100° entweicht der Krystallalkohol, und es bleibt die Natriumverbindung als ein Pulver, das begierig Wasser anzieht und mit in Natron und Glycerin zerfällt. Es zersetzt sich über 245°, ohne zu schmelzen, unter von Akrolein (LETTS, *B.* 5, 159; vgl. PULS), Propylenglykol $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2$ (BELOHOUBEK, *B.* 1 viel Holzgeist, Weingeist, Normalpropylalkohol, Hexylen u. s. w. (FERNBACH, *Bl.* 1).

Pb.C₃H₅O₃. **Darstellung.** Durch Vermischen einer heißen Lösung von 22 g B in 250 ccm Wasser mit 20 g Glycerin und 15 g KOH (MORAWSKI, *J. pr.* [2] 22, 406). — Nadeln. — Wendet man Bleiessig anstatt Bleizucker an, so entstehen $\text{Pb}_3(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3)_4$ (4 $\text{Pb.C}_3\text{H}_5\text{O}_3 \cdot \text{PbO}$ (M.). — $2\text{Pb.C}_3\text{H}_5\text{O}_3 \cdot \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{OH} \cdot \text{Pb} \cdot \text{NO}_3$. Wird durch Versetzen der Bleinitratlösung mit Glycerin und NH_3 (oder PbO) erhalten (M.). — Krusten; beim Erhitzen.

Diglycerinnatriummanganat $\text{Na}_2(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3)_2 \cdot \text{Mn}$. **Darstellung.** Man kocht (spec. Gew. = 1,26) mit (1,1 Thl.) Natronlauge (spec. Gew. = 1,38) und giebt (4 Thl.) gefälltes Mangansuperoxyd hinzu. Statt MnO_2 kann man auch, aber weniger vorthellhaft, hypermanganat anwenden (SCHOTTLÄNDER, *A.* 155, 230). $2\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3 + 2\text{NaOH} + \text{MnNa}_2\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_6 + 4\text{H}_2\text{O}$. — Im feuchten Zustande lebhaft scharlachroth, trocken gelblichroth. Zersetzt sich lebhaft bei 160—170°. Löst sich in Wasser in rother Farbe, beim Kochen scheidet sich sofort Mangansuperoxydhydrat ab. Unlöslich in Alkohol, Aether, leicht löslich in einem Gemisch gleicher Volume Alkohol und Wasser mit intensiv blutrother Farbe.

Sr.(C₃H₅O₃)₂ · Mn. **Bildung.** Durch Kochen von Glycerin mit Strontianhydrat Mangansuperoxydhydrat (SCHOTTLÄNDER). — Hellockergelbes Pulver aus mikroskopischen Krystallen bestehend.

Verbindungen mit Alkoholen. Glycerin verbindet sich nicht direkt mit Alkoholen. Die salzsauren Aether des Glycerins setzen sich aber mit Natriumalkoholat um und Glycerinäther. Auch durch Behandeln von Glycerin mit Kali und Bromäthyl Glycerinäther dargestellt worden. — Eine Reihe offenbar isomerer Körper entsteht durch direkte Addition von Alkoholen an Akrolein.

Trimethylglycerinäther $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_3 = \text{C}_2\text{H}_4(\text{OCH}_3)_2 \cdot \text{CH}(\text{OCH}_3)_2$ (?). **Bildung.** Erhitzen von 1 Vol. Akrolein, 3 Vol. Holzgeist und 0,5 Vol. Essigsäure auf 100° (ALSBERG, *J.* 1864, 495). — Siedep.: 148°; spec. Gew. = 0,9483 bei 0°. Giebt beim Erhitzen mit Wasser auf 160° kein Glycerin, sondern etwas Akrolein, ist also wohl das einer Methoxyl-Propionsäure.

Aethylglycerinäther $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}_3 = \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{C}_3\text{H}_7\text{O}_3$. **Bildung.** Aus Chlorhydrin $\text{C}_3\text{H}_7\text{Cl}_2$ und Natriumalkoholat bei 200° (REBOUL, *A. Spl.* 1, 239). — Siedep.: 225—230°.

Diäthylglycerinäther $\text{C}_7\text{H}_{16}\text{O}_3 = \text{CH}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$. **Bildung.** Aus Glycerin, Bromäthyl und Kali bei 100° (BERTHELOT, *A.* 92, 303); aus Dichlorhydrin $\text{C}_3\text{H}_6\text{Cl}_2\text{O}$ und Natriumalkoholat (REBOUL, *A. Spl.* 1, 238). — Siedep.: 191°; spec. Gew. (B.). — Giebt mit PCl_5 Chlordiäthylin $(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2 \cdot \text{Cl}$ (REBOUL, LOURENÇO, *A.* 1).

Triäthylglycerinäther (Triäthylin) $\text{C}_9\text{H}_{20}\text{O}_3 = (\text{C}_2\text{H}_5)_3 \cdot \text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3$. **Bildung.** Aus Chlordiäthylin und Natriumalkoholat bei 120° (REBOUL, LOURENÇO) oder aus Diäthylin und Natriumalkoholat bei 120° (REBOUL, LOURENÇO) oder aus Diäthylin und Jodäthyl. — Siedep.: 185°.

Aethoxyl-Propionsäureacetal (?) $\text{C}_9\text{H}_{20}\text{O}_3 = \text{C}_2\text{H}_4(\text{OC}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$. **Bildung.** Aus Akrolein, Alkohol und Essigsäure bei 100° (ALSBERG, *J.* 1864, 495). — Siedep.: 148°; spec. Gew. = 0,9555 bei 15°.

isoamylglycerinäther $C_{15}H_{32}O_4 = C_5H_{11}.C_5H_9O_2$. *Bildung.* Aus Isoamylglycol $C_5H_{11}.C_5H_9O_2$ und Wasser bei 200° (REBOUL, *J.* 1860, 464). — Siedep.: 270°–272°. Gew. = 0,98 bei 20°.

nisoamylglycerinäther $C_{15}H_{32}O_4 = (C_5H_{11})_2.C_5H_9O_2$. *Bildung.* Aus Dichlor- und Natriumisoamylalkoholat (REBOUL, *J. Spl.* 1, 238). — Siedep.: 272°–274°. Gew. = 0,907 bei 9°.

äthylisoamylglycerinäther $C_{16}H_{32}O_4 = C_5H_{11}.C_5H_9.C_5H_9O_2$. *Bildung.* Aus Äthylchlorhydrin $C_5H_{11}.C_5H_9O_2.Cl$ und Natriumalkoholat (REBOUL). — Siedep.: 238°–240°. Gew. = 0,92.

lonoallylin $C_7H_{12}O_3 = C_3H_5.C_3H_7O_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Glycerin mit Säure und etwas Salzsäure. Entsteht nicht bei Anwendung reiner Oxalsäure (TOLLENS, *B.* 149). Nebenprodukt der Darstellung von Allylalkohol. — Siedet nicht ganz un- zerlegt bei 240°. Spec. Gew. = 1,1160 bei 0°, = 1,1013 bei 25°. Löslich in 2–3 Vol. π . Verbindet sich direkt mit Brom.

triallylin $C_{12}H_{20}O_3 = (C_3H_5)_3.C_3H_7O_2$. *Bildung.* Aus Jodallyl, Glycerin und Kali (HELOT, LUCA, *J.* 100, 361). — Siedep.: 232°.

Verbindungen mit Säuren. Die Verbindungen des Glycerins — und ebenso der und sechsatomigen Alkohole — mit (organischen, einbasischen) Säuren entstehen nach den Gesetzen wie jene der einatomigen Alkohole (MENSCHUTKIN, *B.* 13, 1814). Anwendung von

| | | | | die Anfangsge- schwindigkeit | der Grenzwert der Aetherifikation |
|---|--|--|--|---------------------------------|--------------------------------------|
| 1 Mol. Glycerin und 1 Mol. Essigsäure ist . . . | | | | 51,85 | 70,08 |
| 1 „ „ „ 3 „ „ „ . . . | | | | 36,26 | 46,00 |
| 1 „ Erythrit und 1 „ „ „ . . . | | | | 53,60 | 65,73 |
| 1 „ „ „ 4 „ „ „ . . . | | | | 24,91 | 40,07 |
| 1 „ Mannit „ 1 „ „ „ . . . | | | | — | 62,53 |
| 1 „ „ „ 6 „ „ „ . . . | | | | 20,56 | 26,42 |

Das erste Molekül Essigsäure verbindet sich am schnellsten und meisten mit dem mehr- atomigen Alkohol, jedes folgende Molekül immer schwächer. Erhitzt man 1 Mol. Glycerin (Mol. 100 Thln.) Essigsäure, so verbinden sich vom ersten Molekül Essigsäure be- zogen vom zweiten Molekül 24,6 Thle. und vom dritten Molekül nur 16,2 Thle. Essig- säure mit dem Glycerin. Mit steigender Atomigkeit der Alkohole nehmen die Anfangs- geschwindigkeit und der Grenzwert der Aetherifikation ab.

Monochlorhydrin $C_3H_7ClO_2 = CH_2(OH).CH(OH).CH_2Cl$. *Bildung.* Beim Erhitzen Glycerin mit Salzsäure auf 100° (BERTHELOT, *J.* 88, 311); aus Epichlorhydrin und π (REBOUL, *J. Spl.* 1, 233) bei 120° (HANSRIOT, *J. ch.* [5] 17, 62). — *Darstellung.* π wird mit trockenem Chlorwasserstoffgas gesättigt und 100 Stunden lang im zuge- schlossenen Rohr im Wasserbade erhitzt. Man destillirt das Produkt im Vacuum (bei 20 mm.) im Wasserbade, so lange noch saure Flüssigkeit übergeht und zuletzt über freiem Feuer. Siedet das bei 130°–170° Siedende gesondert auf und rektificirt es im Vacuum. Man destillirt hier über freiem Feuer destilliren, bis alle Salzsäure entfernt ist, da sich sonst das Mono- chlorhydrin mit Salzsäure zu Polyglyceriden verbindet (HANSRIOT). — *Flüssig.* Siedep.: 227°–230°. Siedet nicht unzersetzt bei 213° (HANSRIOT). Siedep.: 139° bei 18 mm. Gew. = 1,338 bei 0°. In jedem Verhältniss mischbar mit Wasser, Alkohol, Äther. Durch Natriumamalgam zu Propylenglykol reducirt (LOURENÇO, *J.* 120, 91). Un- angreifbar gegen Silber: FRIEDEL, HENSINGER, *B.* 14, 179.

äthylchlorhydrin $C_5H_{11}ClO_2 = CH_2(OC_2H_5).CH(OH).CH_2Cl$ (?). *Bildung.* Aus Epichlorhydrin und absol. Alkohol bei 180°; aus Äthylglycidäther $C_5H_9.C_2H_5O_2$ und π Salzsäure (REBOUL, *J. Spl.* 1, 236). Aus Äthylallyläther und unterhalb 20° (HENRY, *B.* 5, 149). — Siedep.: 183°–185°. Spec. Gew. = 1,117 bei 11° (H.). Siedep.: 20°. Wird von Aetzkali in Äthylglycidäther $C_5H_9.C_2H_5O_2$ übergeführt.

Diäthylchlorhydrin $C_7H_{15}ClO_2 = CH_2(OC_2H_5).CHCl.CH_2(OC_2H_5)$. *Bildung.* Aus Epichlorhydrin und πCl (REBOUL, LOURENÇO, *J.* 119, 237). — Siedep.: 184°. Spec. Gew. = 1,17. Wird von Natriumalkoholat in Triäthylin $C_9H_{19}.C_2H_5O_2$ übergeführt. Beim Einleiten von Salzsäuregas in eine Mischung von 1 Vol. Akrolein und 2 Vol. π Alkohol scheidet sich eine schwere Oelschicht $C_7H_{15}ClO_2$ aus. Spec. Gew. = 1,17. Gibt mit Natriumamalgam Triäthylglycerin $C_9H_{19}O_3$ (ALBERT, *J.* 1864, 495) oder mit Diäthylchlorhydrin (?).

isoamylchlorhydrin $C_7H_{15}ClO_2 = CH_2(OC_5H_{11}).CH(OH).CH_2Cl$ (?). *Bildung.* Aus Epichlorhydrin $C_5H_{11}ClO_2$ und Fuselöl bei 220°; durch Schütteln von Isoamylglycol

Bestimmung im Bier. 50 ccm Bier werden durch Erwärmen von CO_2 hierauf mit 3 g gelöschtem Kalk versetzt, zum Syrup verdampft und nach Zugabe 10 g grobgepulverten Marmor zur völligen Trokne verdunstet. Der Rückstand wird gewogen und dann ein aliquoter Theil desselben mit 20 ccm Alkohol (von 88—90% v) Stunden lang im Extraktionsapparate behandelt. Das alkoholische Extrakt versetzt mit 25 ccm wasserfreiem Aether, filtrirt nach einer Stunde ab, wäscht den Rückstand mit wasserfreiem Alkohol-Aether (2:3), verdampft den Auszug, trocknet den Rückstand bei 100—110° und wägt ihn. Durch Verbrennen des gewogenen Glycerins erfährt man die darin enthalten gewesene Menge Asche (CLAUSNITZER, *Fr.* 20, 80).

Verbindungen des Glycerins. Mit Basen. Glycerin löst Kali, Bleioxyd, alkalische Erden. Die Lösung von Kalk, Strontian oder Baryt in Glycerin wird mit Kohlensäure völlig gefällt (PULS, *J. pr.* [2] 15, 101). Bei Gegenwart von Kali wird auch Eisenoxyd, Kupferoxyd, Wismuthoxyd u. s. w. von Glycerin gelöst (PULS).

Natriumglycerinatl $\text{Na.C}_3\text{H}_5\text{O}_3$. *Bildung.* Man löst Natrium in absolutem Alkohol und fügt Glycerin hinzu. Der Niederschlag besteht aus $\text{NaC}_3\text{H}_5\text{O}_3 + \text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ und äußerst zerfließliche Krystalle. Bei 100° entweicht der Krystallalkohol, und es bleibt die Natriumverbindung als ein Pulver, das begierig Wasser anzieht und mit Wasser in Natron und Glycerin zerfällt. Es zersetzt sich über 245°, ohne zu schmelzen, unter Entwicklung von Akrolein (LETTS, *B.* 5, 159; vgl. PULS), Propylenglykol $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2$ (BELOHOUBEK, *B.* 12, 12) viel Holzgeist, Weingeist, Normalpropylalkohol, Hexylen u. s. w. (FERNBACH, *Bl.* 3, 12).

$\text{Pb.C}_3\text{H}_5\text{O}_3$. *Darstellung.* Durch Vermischen einer heißen Lösung von 22 g Bleizucker in 250 ccm Wasser mit 20 g Glycerin und 15 g KOH (MORAWSKI, *J. pr.* [2] 22, 406). — *Nadeln.* — Wendet man Bleiessig anstatt Bleizucker an, so entstehen $\text{Pb}_2(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3)_4$ oder $4\text{Pb.C}_3\text{H}_5\text{O}_3.\text{PbO}$ (M.). — $2\text{Pb.C}_3\text{H}_5\text{O}_3.\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{OH.Pb.NO}_3$. Wird durch Versetzen einer Bleinitratlösung mit Glycerin und NH_3 (oder PbO) erhalten (M.). — Krusten; zerfällt beim Erhitzen.

Diglycerinnatriummanganit $\text{Na}_2(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3)_2.\text{Mn}$. *Darstellung.* Man kocht (spec. Gew. = 1,26) mit (1,1 Thl.) Natronlauge (spec. Gew. = 1,38) und giebt (4 Thle.) gefälltes Mangansuperoxyd hinzu. Statt MnO_2 kann man auch, aber weniger vorthellhaft, Kaliumpermanganat anwenden (SCHOTTLÄNDER, *A.* 155, 230). $2\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3 + 2\text{NaOH} + \text{MnNa}_2\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_8 + 4\text{H}_2\text{O}$. — Im feuchten Zustande lebhaft scharlachroth, trockener gelblichroth. Zersetzt sich lebhaft bei 160—170°. Löst sich in Wasser mit rother Farbe, beim Kochen scheidet sich sofort Mangansuperoxydhydrat ab. Unlöslich in Alkohol, Aether, leicht löslich in einem Gemisch gleicher Volume Alkohol und Glycerin mit intensiv blutrother Farbe.

$\text{Sr}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3)_2.\text{Mn}$. *Bildung.* Durch Kochen von Glycerin mit Strontianhydrat und Mangansuperoxydhydrat (SCHOTTLÄNDER). — Hellockergelbes Pulver aus mikroskopischen Krystallen bestehend.

Verbindungen mit Alkoholen. Glycerin verbindet sich nicht direkt mit Alkoholen. Die salzsauren Aether des Glycerins setzen sich aber mit Natriumalkoholat um in Natriumalkoholäther und Glycerinäther. Auch durch Behandeln von Glycerin mit Kali und Bromäthyläther Glycerinäther dargestellt worden. — Eine Reihe offenbar isomerer Körper entsteht durch direkte Addition von Alkoholen an Akrolein.

Trimethylglycerinäther $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_3 = \text{C}_2\text{H}_5(\text{OCH}_3).\text{CH}(\text{OCH}_3)_2$ (?). *Bildung.* Erhitzen von 1 Vol. Akrolein, 3 Vol. Holzgeist und 0,5 Vol. Essigsäure auf 100° (ALSBERG, *J.* 1864, 495). — Siedep.: 148°; spec. Gew. = 0,9483 bei 0°. Giebt beim Erhitzen mit Wasser auf 160° kein Glycerin, sondern etwas Akrolein, ist also wohl das Aethyläther einer Methoxyl-Propionsäure.

Aethylglycerinäther $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}_3 = \text{C}_2\text{H}_5.\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_3$. *Bildung.* Aus Chlorhydrin $\text{C}_3\text{H}_7\text{Cl}_2$ und Natriumalkoholat bei 200° (REBOUL, *A. Spl.* 1, 239). — Siedep.: 225—230°.

Diäthylglycerinäther $\text{C}_7\text{H}_{16}\text{O}_3 = \text{CH}_2(\text{OC}_2\text{H}_5).\text{CH}(\text{OH}).\text{CH}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)$. *Bildung.* Aus Glycerin, Bromäthyl und Kali bei 100° (BERTHELOT, *A.* 92, 303); aus Dichlorhydrin $\text{C}_3\text{H}_6\text{Cl}_2\text{O}$ und Natriumalkoholat (REBOUL, *A. Spl.* 1, 238). — Siedep.: 191°; spec. Gew. = 0,8955 bei 15° (B.). — Giebt mit PCl_5 Chlordiäthylin $(\text{C}_2\text{H}_5)_2.\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2.\text{Cl}$ (REBOUL, LOURENÇO, *A.* 119, 120).

Triäthylglycerinäther (Triäthylin) $\text{C}_9\text{H}_{20}\text{O}_3 = (\text{C}_2\text{H}_5)_3.\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3$. *Bildung.* Aus Chlordiäthylin und Natriumalkoholat bei 120° (REBOUL, LOURENÇO) oder aus Diäthyläther, Natrium und Jodäthyl. — Siedep.: 185°.

Aethoxyl-Propionsäureacetal (?) $\text{C}_9\text{H}_{20}\text{O}_3 = \text{C}_2\text{H}_5(\text{OC}_2\text{H}_5).\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$. *Bildung.* Aus Akrolein, Alkohol und Essigsäure bei 100° (ALSBERG, *J.* 1864, 495). — Siedep.: 148°; spec. Gew. = 0,8955 bei 15°.

Isoamylglycerinäther $C_{11}H_{22}O_3 = C_5H_{11}.C_3H_7.O_3$. *Bildung.* Aus Isoamylglycidäther $C_5H_{11}.C_3H_7.O_2$ und Wasser bei 200° (REBOUL, *J.* 1860, 464). — Siedep.: $260-262^\circ$. spec. Gew. = 0,98 bei 20° .

Diisoamylglycerinäther $C_{13}H_{26}O_3 = (C_5H_{11})_2.C_3H_7.O_3$. *Bildung.* Aus Dichloridin und Natriumisoamylalkoholat (REBOUL, *A. Spl.* 1, 238). — Siedep.: $272-274^\circ$; spec. Gew. = 0,907 bei 9° .

Aethylisoamylglycerinäther $C_{10}H_{20}O_3 = C_5H_{11}.C_2H_5.C_3H_7.O_3$. *Bildung.* Aus Isoamylchlorhydrin $C_5H_{11}.C_3H_7.O_2.Cl$ und Natriumalkoholat (REBOUL). — Siedep.: $238-240^\circ$. spec. Gew. = 0,92.

Monallylin $C_8H_{16}O_3 = C_3H_7.C_3H_7.O_3$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Glycerin mit Salzsäure und etwas Salzsäure. Entsteht nicht bei Anwendung reiner Oxalsäure (TOLLENS, *J.* 156, 149). Nebenprodukt der Darstellung von Allylalkohol. — Siedet nicht ganz unersetzt bei 240° . Spec. Gew. = 1,1160 bei 0° , = 1,1013 bei 25° . Löslich in 2-3 Vol. Wasser. Verbindet sich direkt mit Brom.

Triallylin $C_{12}H_{20}O_3 = (C_3H_7)_3.C_3H_7.O_3$. *Bildung.* Aus Jodallyl, Glycerin und Kali (BERTHELOT, *Luca*, *A.* 100, 361). — Siedep.: 232° .

Verbindungen mit Säuren. Die Verbindungen des Glycerins — und ebenso der zweiatomigen und dreiatomigen Alkohole — mit (organischen, einbasischen) Säuren entstehen nach denselben Gesetzen wie jene der einatomigen Alkohole (MENSCHUTKIN, *B.* 13, 1814).

Anwendung von

| | | die Anfangs- geschwindigkeit | der Grenzwert der Aetherifikation |
|---|--|---------------------------------|--------------------------------------|
| 1 Mol. Glycerin und 1 Mol. Essigsäure ist . . . | | 51,85 | 70,06 |
| 1 „ „ „ 3 „ „ „ . . . | | 36,26 | 46,00 |
| 1 „ Erythrit und 1 „ „ „ . . . | | 53,60 | 65,73 |
| 1 „ „ „ 4 „ „ „ . . . | | 24,91 | 40,07 |
| 1 „ Mannit „ 1 „ „ „ . . . | | — | 62,53 |
| 1 „ „ „ 6 „ „ „ . . . | | 20,56 | 26,42 |

Das erste Molekül Essigsäure verbindet sich am schnellsten und meisten mit dem mehratomigen Alkohol, jedes folgende Molekül immer schwächer. Erhitzt man 1 Mol. Glycerin mit 1 Mol. (60 Thln.) Essigsäure, so verbinden sich vom ersten Molekül Essigsäure 70,06 Thle., vom zweiten Molekül 46,00 Thle. und vom dritten Molekül nur 26,42 Thle. Essigsäure mit dem Glycerin. Mit steigender Atomigkeit der Alkohole nehmen die Anfangsgeschwindigkeit und der Grenzwert der Aetherifikation ab.

1-Monochlorhydrin $C_3H_7ClO_2 = CH_2(OH).CH(OH).CH_2Cl$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Glycerin mit Salzsäure auf 100° (BERTHELOT, *A.* 88, 311); aus Epichlorhydrin und Natriumalkoholat (REBOUL, *A. Spl.* 1, 233) bei 120° (HANRIOT, *A. ch.* [5] 17, 62). *Darstellung.* Glycerin wird mit trockenem Chlorwasserstoffgas gesättigt und 100 Stunden lang im zugeschlossenen Rohr im Wasserbade erhitzt. Man destillirt das Produkt im Vacuum (bei 20 mm, im Wasserbade, so lange noch saure Flüssigkeit übergeht und zuletzt über freiem Feuer. Man fängt das bei $130-170^\circ$ Siedende gesondert auf und rektificirt es im Vacuum. Man darf nicht über freiem Feuer destilliren, bis alle Salzsäure entfernt ist, da sich sonst das Monochlorhydrin mit Salzsäure zu Polyglyceriden verbindet (HANRIOT). — Flüssig. Siedep.: 227° (BERTHELOT). Siedet nicht unzersetzt bei 213° (HANRIOT). Siedep.: 139° bei 18 mm. spec. Gew. = 1,338 bei 0° . In jedem Verhältniss mischbar mit Wasser, Alkohol, Aether. Wird durch Natriumamalgam zu Propylenglykol reducirt (LOURENÇO, *A.* 120, 91). — Unangenehm gegen Silber: FRIEDEL, HENNINGER, *B.* 14, 179.

Aethylchlorhydrin $C_5H_{11}ClO_2 = CH_3(OC_2H_5).CH(OH).CH_2Cl$ (?). *Bildung.* Aus Epichlorhydrin und absol. Alkohol bei 180° ; aus Aethylglycidäther $C_5H_{11}.C_3H_7.O_2$ und Salzsäure (REBOUL, *A. Spl.* 1, 236). Aus Aethylallyläther und unterchloriger Säure (HENRY, *B.* 5, 449). — Siedep.: $183-185^\circ$. Spec. Gew. = 1,117 bei 11° (H.). Siedep.: 184° (R.). Wird von Aetzkali in Aethylglycidäther $C_5H_{11}.C_3H_7.O_2$ übergeführt.

Diäthylchlorhydrin $C_7H_{15}ClO_2 = CH_3(OC_2H_5).CHCl.CH_2(OC_2H_5)$. *Bildung.* Aus Triäthylin und PCl_5 (REBOUL, LOURENÇO, *A.* 119, 237). Siedep.: 184° . Spec. Gew. = 1,117 bei 17° . Wird von Natriumalkoholat in Triäthylin $(C_2H_5)_3.C_3H_7.O_3$ übergeführt. Beim Einleiten von Salzsäuregas in eine Mischung von 1 Vol. Akrolein und 2 Vol. absolutem Alkohol scheidet sich eine schwere Oelschicht $C_7H_{15}ClO_2$ aus. Spec. Gew. = 1,117 bei $10,5^\circ$. Giebt mit Natriumamalgam Triäthylglycerin (?) (ALSBERG, *J.* 1864, 495). Auch mit Diäthylchlorhydrin (?).

Isoamylchlorhydrin $C_9H_{19}ClO_2 = CH_3(OC_5H_{11}).CH(OH).CH_2Cl$ (?). *Bildung.* Aus Epichlorhydrin $C_5H_{11}.C_3H_7.O_2$ und Fuselöl bei 220° ; durch Schütteln von Isoamylglycidäther mit Salzsäure (REBOUL, *A. Spl.* 1, 236).

$C_5H_{11}.C_3H_5O_2$, mit rauchender Salzsäure (REBOUL, A. Spl. 1, 234). — Siedep.: 235° Gew. = 1,0 bei 20°.

2. **β -Monochlorhydrin** $CH_2(OH).CHCl.CH_2(OH)$. *Bildung.* Entsteht in Menge, neben α -Monochlorhydrin, beim Erhitzen von Glycerin mit Salzsäure an und wird von der α -Modifikation durch Fraktionieren im Vacuum getrennt (H. A. ch. [5] 17, 73). — Aus Allylalkohol und unterchloriger Säure (HANRIOT; vergl. I B. 5, 449). — Flüssig, Siedep.: 146° bei 18 mm. Spec. Gew. = 1,328 bei 0°.

α -Dichlorhydrin $C_3H_5Cl_2O = CH_2Cl.CH(OH).CH_2Cl$. *Bildung.* Aus Glycerin überschüssiger Salzsäure (BERTHELOT, A. 92, 302); aus Glycerin und Chlorschwefel ($C_3H_5O_2 + 4SCl = C_3H_5Cl_2O + 2HCl + SO_2 + 3S$). — Beim Schütteln von Epichlorhydrin C_3H_5ClO mit rauchender Salzsäure (REBOUL, A. Spl. 1, 225). — Aus Chlorall und unterchloriger Säure (HENRY, B. 3, 352). — *Darstellung.* In einen 2 Liter-Koll Steigerrohr bringt man 800 g Glycerin (bei 195° siedend) und trägt allmählich 2 Kilo Schwefel ein, während unter stetem Schütteln im Kochsalzbade erhitzt wird. Nach 7—8 h entfernt man das Kühlrohr und erhitzt noch 1 Stunde lang. Dann fügt man das 2-Vol. Aether hinzu, schüttelt, filtrirt und destillirt den Aether erst aus dem Wasserbad über freiem Feuer. Ausbeute 700 g $C_3H_5Cl_2O$ (CLAUS, A. 168, 43).

Siedep.: 176—177° (i. D.). Spec. Gew. = 1,396 bei 16° (WATT, B. 5, 258). in 9 Vol. Wasser bei 19° (MARKOWNIKOW, B. 6, 1211). Wird von Natriumamalgam in Allylalkohol übergeführt (LOURENÇO; BUFF, A. Spl. 5, 250). — Natrium entzieht das Chlor und bildet Allylalkohol (HÜBNER, MÜLLER, A. 159, 173). — Wird vom Chrommisch zu Chloressigsäure oxydirt (CLAUS, B. 5, 354); bei heftiger Einwirkung aber symmetrisches Dichloraceton (MARKOWNIKOW; HOERMANN, B. 13, 1707). — Phosphorsäureanhydrid erzeugt Dichlorpropylen $C_3H_4Cl_2$ (β -Epidichlorhydrin S. 349). Bei der Einwirkung von Chlorameisenester und Natriumamalgam bildet sich β -oxyisobuttersäureester $C_4H_5Cl_2O_3.C_2H_5$. Beim Erhitzen mit Brom auf 100° bildet sich Dichlordibromaceton (S. 251) und dann Chlortribromaceton. Festes Aetznatron wirkt auf Dichlorhydrin in HCl und Epichlorhydrin C_3H_5ClO . Ein- oder anderthalb Vol. alkoholisches Ammoniak erzeugt Diamidohydrin $C_3H_{10}N_2O$ und Glycid C_3H_7NO ; mit 4procentigem Ammoniak entsteht Chlorhydrinimid $C_{11}H_{17}N$ (CLAUS).

β -Dichlorhydrin (Allylalkoholchlorid) $CH_2Cl.CHCl.CH_2.OH$. S. 349. **Aethyldichlorhydrin** $CH_2Cl.CHCl.CH_2.OC_2H_5$ (s. S. 350).

Trichlorhydrin $C_3H_5Cl_3$. Kann nicht aus Glycerin und Salzsäure erhalten werden. Entsteht aus Dichlorhydrin und PCl_5 u. s. w. (s. S. 317).

α -Monobromhydrin $C_3H_7BrO_2$. *Bildung.* Aus Glycerin und PBr_3 , neben Bromiden (BERTHELOT, LUCA, A. ch. [3] 48, 304). — Siedet bei 180° bei 10 mm beim Erhitzen mit wässrigem Kali auf 100° in Glycerin über.

Diäthylbromhydrin $C_7H_{15}BrO_2 = CH_2(OC_2H_5).CHBr.CH_2(OC_2H_5)$. *Bildung.* Aus Diäthylin und PBr_3 (HENRY, B. 4, 704). — Siedep.: 195—205°; spec. Gew. = 1,258.

α -Dibromhydrin $CH_2Br.CH(OH).CH_2Br$. *Bildung.* Aus Glycerin und PBr_3 (BERTHELOT, LUCA, vergl. REBOUL, A. ch. [3] 60, 32). — Aus Glycerin und Brom (HENRY, A. 124, 349); aus Glycerinäther $(C_3H_5)_2O_2$ und Brom (ZOTTA, A. 174, 96). — Siedep.: 219°; spec. Gew. = 2,11 bei 18° (B., L.), = 2,02 bei 18,5° (Z.). — Beim Erhitzen von Ammoniakgas in Dibromhydrin entsteht die Base $C_6H_{12}BrNO_2$. Wird als Dibromhydrin in absol. Alkohol gelöst, so entsteht Glyceramin $C_3H_7NO_2$ (BERTHELOT).

β -Dibromhydrin (Allylalkoholbromid) $CH_2Br.CHBr.CH_2(OH)$ S. 349.

Methyldibromhydrin $CH_2Br.CHBr.CH_2.OCH_3$. *Bildung.* Aus Methylallylalkohol und Brom (HENRY, B. 5, 455). — Siedep.: 185°. Zerfällt bei der Destillation über Natron in HBr und Methylbromallyläther $C_2H_3Br.CH_2OCH_3$.

Aethyldibromhydrin $CH_2Br.CHBr.CH_2.OC_2H_5$. *Bildung.* Aus Aethylallylalkohol und Brom (MARKOWNIKOW Z. 1865, 554). Siedep.: 193—195°. (S. 350.).

Tribromhydrin $C_3H_5Br_3$ (s. S. 320).

Chlorbromhydrine C_3H_6ClBrO 1. $CH_2Br.CH(OH).CH_2Cl$. *Bildung.* Aus α -Chlorhydrin und HBr oder aus Epibromhydrin und HCl. (REBOUL, A. Spl. 1, 234). Siedep.: 197°. Spec. Gew. = 1,740 bei 12°. Zerfällt mit conc. Kali in HBr und Epichlorhydrin. — Wird zu Chlorbromaceton oxydirt (HENRY, B. 7, 758).

2. $CH_2Cl.CHBr.CH_2.OH$. *Bildung.* Aus Chlorallylalkohol und unterbromiger Säure (F. 1865, 554). — Siedep.: 197°. Spec. Gew. = 1,759 bei 11°. Wird von Salpetersäure zu propionsäure oxydirt.

3r. $CHCl.CH_2(OH)$. *Bildung.* Aus Bromallyl und unterchloriger Säure (HENRY, — Siedep.: 197° ; spec. Gew. = 1,7641 bei 9° . Giebt bei der Oxydation Chlorsäure (HENRY, B. 7, 758). — Das durch Einwirkung von Brom auf Chlorjodalkohol und Chlorjod entstehende Chlorbromhydrin (B. 3, 600) muss mit H 2 oder 3 identisch sein.

Chlorbromhydrin $C_3H_7ClBrO = C_2H_5.C_2H_5O.ClBr$. *Bildung.* Aus Epichlor-Bromäthyl bei 200° (REBOUL, LOURENÇO, A. 119, 238). — Siedep.: $186-188^\circ$.

Hydrin $C_3H_7JO_2$. *Bildung.* Aus Chlorhydrin und KJ (REBOUL, J. 1860, 459). — 2,03 bei 13° .

Hydrin $C_3H_7J_2O$. *Bildung.* Dichlorhydrin wird mit etwas mehr als 2 Mol. und einer zur völligen Lösung hinreichenden Menge Wasser im Salzbad erhitzt, A. 168, 24). — Gelbliches Oel. Spec. Gew. = 2,4 bei 15° . Erstarrt bei -20° krystallinisch. Unlöslich in Wasser. Nicht unzersetzt flüchtig.

odhydrine C_3H_7ClJO . 1. $CH_2Cl.CHOH.CH_2J$ (?). *Bildung.* Aus Epijod-Salzsäure oder aus Epichlorhydrin und rauch. HJ (REBOUL, A. Spl. 1, 225). 226° . Spec. Gew. = 2,06 bei 10° . Wird von conc. Kalilauge in HJ und Epi- gespalten. Unlöslich in Wasser.

$ClJ.CH_2.OH$. *Bildung.* Aus Allylalkohol und Chlorjod (HENRY, B. 3, 351).

Chlorjodhydrin $C_3H_7ClJ.CH_2.OCH_3$. *Bildung.* Aus Methylallyläther und JILVA, B. 8, 1469). — Siedep.: $195-196^\circ$.

odhydrin $CH_2Br.CH(OH).CH_2J$ (?). *Bildung.* Aus Epibromhydrin C_3H_7BrO (REBOUL). — Nicht unzersetzt flüchtig.

saures Glycerin (Trinitropropan?) $C_3H_5(NO_2)_3$. *Bildung.* Aus Tri- und Silbernitrit (?) (BRACKEBUSCH, B. 6, 1290).

saures Glycerin.

nitrat $C_3H_5(NO_3)_3$. *Bildung.* Beim Vermischen von Glycerin mit verd. re (1 Thl. HNO_3 , 3 Thle. H_2O) (HANRIOT, A. ch. [5] 17, 118). — Flüssig. Sehr b in Wasser und Alkohol, sehr schwer in Aether. Explodirt nicht durch

rat (Nitroglycerin) $C_3H_5(NO_2)_3$. *Bildung.* Beim Lösen von Glycerin in Schwefelsäure (SOBRERO, A. 64, 398; WILLIAMSON, A. 92, 305). — *Darstellung.* 10 Thle. Glycerin in 3 Thln. Schwefelsäure (66° B.) und trägt die Lösung in ein Gemisch von 280 Thln. Salpetersäure (48° B.) und 300 g Schwefelsäure (66°) ein. Indem hebt man das Nitroglycerin ab, wäscht mit Wasser und Soda und trocknet Schwefelsäure oder bei $30-40^\circ$ (BOUTMY, FAUCHER, Bl. 27, 383).

bes Oel. Spec. Gew. = 1,60 bei 15° (de VRY, J. 1855, 626). Unlöslich in Aether. In warmem Alkohol ist es bedeutend löslicher als in kaltem. Krystallisirt bei -20° in langen Nadeln. Schmeckt zuckrig, brennend gewürzigt. Selbst der Dampf erzeugt heftige Kopfschmerzen. In reinem Zustande bleicht gewaschenes Nitroglycerin zersetzt sich freiwillig unter Bildung von Oxal- säure, HNO_2 (MÜLLER, WARREN, A. 109, 122). Explodirt heftig durch Schlag (de VRY, J. 1855, 626) beim Erhitzen auf 257° (CHAMPION, Z. 1871,

krystallisirte Nitroglycerin explodirt durch Schlag leichter als das flüssige. In Alkohol oder Holzgeist gelöstes Nitroglycerin explodirt nicht. In dünner Schicht brennt es nur schwer und unvollständig. Auf glühendem Eisen verdampft rasch. — Wird von Kali in Salpeter und Glycerin zerlegt (WILLIAMSON). Wenn man alkoholisches Kali an, so wird daneben Kaliumnitrit gebildet (HESS, Z. 11, 192). Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,5) zerlegt das Nitroglycerin in Glycerin und Stickoxyd (MILLS, J. 1864, 494).

se des Nitroglycerins: ADOR, SAUER, Fr. 17, 153. *Bestimmung von Nitroglycerin in Dynamit.* Man übergießt 0,35 g der Substanz mit 5 ccm conc. Salpetersäure in einem besonderen Apparate, der sofort ganz mit Quecksilber angefüllt ist. Es bildet sich Stickoxyd, das man den Volumen nach bestimmt (HEMPERL, Fr. 18, 153). Das Verfahren eignet sich auch zur Bestimmung von Schießbaumwolle u. s. w. *Anwendung zur Darstellung von Sprengstoffen.* Dynamit ist mit Nitroglycerin imprägnirte Kieselguhr.

nitrohydrin $C_3H_5ClN_2O_5 = CH_2(NO_2)CH(NO_2).CH_2Cl$. *Bildung.* Durch Einwirkung von Chlorhydrin in einem Gemisch gleicher Theile rauch. Salpetersäure und conc. Salpetersäure; durch Lösen von Epichlorhydrin in rauch. Salpetersäure bei 0° (HENRY, J. 1860, 459). — Dickflüssig. Spec. Gew. = 1,5112 bei 9° .

Dichlornitrohydrine $C_3H_5Cl_2NO_2$. 1. $CH_2Cl.CH(NO_2).CH_2Cl$. *Bildung.* chlorhydrin und Salpeterschwefelsäure (HENRY). — Siedet nicht unzersetzt bei 18° Spec. Gew. = 1,465 bei 10°.

2. $CH_2Cl.CHCl.CH_2NO_2$. *Bildung.* Aus Allylalkoholchlorid $CH_2Cl.CHClC$ und Salpetersäure. — Siedep.: 180°; spec. Gew. = 1,3 bei 7°.

Chlorbromnitrohydrin $C_3H_5Cl.Br.(NO_2)$. *Bildung.* Durch Lösen von Bromhydrin in Salpeterschwefelsäure (HENRY, B. 4, 703). — Spec. Gew. = 1,7904 bei

Glycerinschwefelsäure $C_3H_5SO_6 = CH_2(OH).CH(OH).CH_2(SO_3H)$. *Bildung.* Lösen von 1 Thl. Glycerin in 2 Thln. Vitriolöl (PELOUZE, A. 19, 211). — Die freie Säure ist sehr unbeständig und zersetzt sich beim Concentriren in ihre Componenten. Salze sind leicht löslich in Wasser und sehr zersetzbar.

$Ca.(O_3H_7SO_6)_2$. Nadeln. Zersetzt sich beim Kochen mit Kalkwasser (PELOUZE, A.

Glycerindischwefelsäure $C_3H_5S_2O_9 = C_3H_5(OH)(HSO_4)_2$. *Bildung.* Entsteht durch Lösen von Glycerin in der Wärme (CLAESSON). — Die Säure und Salze verhalten sich ganz wie die entsprechenden Derivate der Glycerintrischwefelsäure.

Glycerintrischwefelsäure $C_3H_5S_3O_{12} = C_3H_5(HSO_4)_3$. *Bildung.* Aus Glycerin und Schwefelsäurechlorid $SO_2(OH)Cl$ bei 0° (CLAESSON, J. pr. [2] 20, 4). — Sehr schön ausgebildete Krystalle. Mischt sich mit Wasser unter Erhitzung und Abscheidung freier Schwefelsäure. Zerfällt beim Erwärmen mit Wasser völlig in Glycerin und Schwefelsäure. Die Salze sind amorph und werden aus der wässrigen Lösung durch Alkohol- oder terpeninartig gefällt. — $Ba_3(C_3H_5S_3O_{12})_2$. *Darstellung.* Durch Sättigen der wässrigen Lösung bei 0° mit $BaCO_3$. — Wird beim Behandeln mit absol. Alkohol pulverig.

Chlorhydrinschwefelsäure $C_3H_7ClSO_6 = CH_2Cl.CH(OH).CH_2(SO_3H)$ (?). *Bildung.* Aus Epichlorhydrin und Vitriolöl (ÖPPENHEIM, B. 3, 736). — Dicker Syrup.

Nitrochlorhydrinschwefelsäure $C_3H_7NClSO_7 = CH_2Cl.CH(NO_2).CH_2(SO_3H)$. *Bildung.* Durch Lösen von Chlorhydrinschwefelsäure in rauchender Salpetersäure (HENRY, B. 4, 703). — Dicke, zähe, syrupartige Flüssigkeit. Unlöslich in Wasser.

Glycerinsulfonsäure $C_3H_7SO_5 = CH_2(OH).CH(OH).CH_2(SO_3H)$. *Bildung.* Durch Oxydation von Thioglycerin $C_3H_7SO_2$ mit Salpetersäure (gleiche Volume Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. und Wasser) (CARIUS, A. 124, 226). — Zerfließliches, syrupartiges Salz. Beständig. Die Salze lösen sich sehr leicht in Wasser und krystallisiren schwer. Baryumsalz giebt mit 2 Mol. PCl_5 ein Chlorid, aus welchem Wasser Glycerinsulfonsäure regenerirt. Wendet man auf ($\frac{1}{2}$ Mol.) des Baryumsalzes 4 Mol. PCl_5 an, so tritt es in Trichlorhydrin, $SOCl_2$ u. s. w. ein.

$K.C_3H_7SO_5$. — $Ba(C_3H_7SO_5)_2$. Kleine Nadeln. — $Pb(C_3H_7SO_5)_2$ (bei 120°). Krystallisiert in Nadeln. — $Pb_3(C_3H_7SO_5)_2$. Flockiger, rasch körnig werdender Niederschlag. Wird durch F_2 bleiessig erhalten.

Chlorhydrinsulfonsäure $C_3H_7ClSO_4 = CH_2Cl.CH(OH).CH_2(SO_3H)$ (?). *Bildung.* Beim Erhitzen gleicher Moleküle Epichlorhydrin und Natriumdisulfit auf 100° (STÄDTER, A. 148, 126). — Syrup. Zieht begierig Feuchtigkeit an. Das Natriumsalz geht bei anhaltendem Kochen mit Natriumsulfit in glycerindisulfonsaures Natrium über (PAZSCHKE, J. pr. [2] 1, 94).

$Na.C_3H_7ClSO_4 + 2H_2O$. Große monokline Krystalle. Krystallisiert aus verdünntem Wasser in vier- und sechseckigen, rhombischen Tafeln mit $1H_2O$. Nach PAZSCHKE krystallisiert es mit $\frac{1}{2}H_2O$. — $Ca(C_3H_7ClSO_4)_2 + 6H_2O$. — $Ba.(C_3H_7ClSO_4)_2 + H_2O$. Schieferrhombisch. — $Pb(C_3H_7ClSO_4)_2 + 2H_2O$. Dünne Prismen, sehr leicht löslich in Wasser. — $Ag.C_3H_7ClSO_4 + 3H_2O$. Nadeln.

Glycerindisulfonsäure $C_3H_7S_2O_7 = CH_2(SO_3H).CH(OH).CH_2(SO_3H)$. *Bildung.* Beim Kochen von Dichlorhydrin mit einer Lösung von Kaliumsulfit (SCHAEUFFELEN, A. 148, 111); aus Epichlorhydrin und überschüssigem Natriumsulfit (PAZSCHKE). — Salze: SCHÄUFFELEN.

$K_2.C_3H_7S_2O_7 + 2H_2O$. Rhombische Oktaeder. Sehr leicht löslich in warmem Wasser, weniger in kaltem. — $Ba.C_3H_7S_2O_7 + 2H_2O$. Warzen. In Wasser ziemlich schwer löslich. — $Pb.C_3H_7S_2O_7 + 2H_2O$. Große Krystalle; in Wasser sehr löslich. — $Ag_2.C_3H_7S_2O_7$. Unlöslich in absol. Alkohol.

Glycerintrisulfonsäure $C_3H_7S_3O_{10} = CH_2(SO_3H).CH(SO_3H).CH_2(SO_3H)$. *Bildung.* Beim Kochen von Trichlorhydrin mit Kaliumsulfatlösung (SCHAEUFFELEN). — $Ba_3(C_3H_7S_3O_{10})_2$. — Krystallpulver. In Wasser sehr schwer löslich.

Pyroglycerintrisulfonsäure $C_6H_{12}S_3O_{10}$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Glycerin $C_3H_8S_2O$ mit verdünnter Salpetersäure (CARIUS, A. 124, 234). — Zerfällt

mmi. Die Salze sind meist zerfließlich. Das Baryumsalz giebt mit überschüssigem I_2 : Trichlorhydrin, $SOCl_2$, $POCl_3$ u. s. w. Die freie Säure wird von verdünnter Salpetersäure zu Schwefelsäure, Oxalsäure und Glycerinsulfonsäure oxydirt.

$Ba.C_6H_{10}S_3O_{10}$. — $Pb.C_6H_{10}S_3O_{10}$. Mikroskopische Nadeln. — $Cu.C_6H_{10}S_3O_{10}$.

Borsaures Glycerin $C_3H_5BO_3$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Glycerin mit Borsäureanhydrid (SCHIFF, BECHI, Z. 1866, 147, vergl. COUNCLER, J. pr. [2] 18, 380). — *Eig.* leuchtgelbe, gelbe Masse. Sehr hygroskopisch. Wird durch warmes Wasser leicht zersetzt. Alkohol ist bei 100° ohne Wirkung.

Glycerinphosphorsäure $C_3H_5PO_6 = CH_2(OH).CH(OH).CH_2(PO_3H_2)$. *Vorkommen.* In kleiner Menge im normalen Menschenharn (SOTNITSCHESKY, II. 4, 214). — *Bildung.* Aus Glycerin und Phosphorsäure oder Phosphorsäureanhydrid (PELOUZE, J. pr. 36, 257). Beim Kochen von Lecithin oder Kephalin mit Barytwasser. — Die freie Säure zersetzt sich beim Concentriren unter Abgabe von Phosphorsäure. Zweibasisch.

Salze: THUDICHUM, KINGZETT, J. 1876, 557. — $Ca.C_3H_5PO_6$. Blättchen. Löst sich reichlicher in kaltem als in kochendem Wasser (P.). — $Ca(C_3H_5PO_6)_2$. — $Ba.C_3H_5PO_6$. Krystallisiert auch mit $1H_2O$. — $Pb.C_3H_5PO_6$. Niederschlag; unlöslich in Wasser.

Lecithin (Protagon) $C_3H_5 \begin{smallmatrix} \backslash \bar{A}_2 \\ PO_4H \end{smallmatrix} / C_2H_4.N(CH_3)_2.OH$. *Vorkommen.* Sehr verbreitet in Thieren und Pflanzen. Im Gehirn (LIEBREICH, A. 134, 29), im Eidotter (GOBLEY, J. 21, 589), in der Schweingalle (STRECKER, A. 123, 359), in der Bierhefe (HOPPE-SEYLER, 2, 427; 3, 378), im Blut (HERMANN, J. 1866, 743), in den Maiskörnern, Erbsen, Weizen, Gerste, Weinhefe (HOPPE, J. 1866, 698, 744), im Caviar u. s. w. — *Darstellung.* Aus Gehirn, Blut und Häuten befreites, fein zerriebenes Gehirn wird mit Aether erschöpft, der Rückstand mit absol. Alkohol bei 40° ausgezogen und der Auszug auf 0° abgekühlt. Man filtrirt den Niederschlag von Lecithin und Cerebrin ab, wäscht mit wenig kaltem absoluten Alkohol und extrahirt mit Aether Lecithin aus. Der ätherische Auszug wird verdunstet, der Rückstand bei 40° getrocknet, in wenig absol. Weingeist gelöst und auf — 7 bis — 10° abgekühlt, wobei Distearinlecithin sich ausscheidet, während Dioleïnlecithin gelöst bleibt (DIKONOW).

Aus Eidotter. Eidotter wird mit Aether ausgezogen, der Rückstand mit Wasser geschüttelt und dann mit absolutem Weingeist bei 40—45° behandelt. Die Lösung wird bei gelinder Wärme verdunstet, der Rückstand wiederholt mit absolutem Alkohol ausgezogen und die Lösung durch Schmelzen und Eis abgekühlt (DIKONOW, J. 1868, 730).

Die Lecithine sind wachsartige, sehr hygroskopische Körper, in Wasser schleimig werdend, in Alkohol, Aether, Chloroform oder Oelen leicht löslich. Sie zerfallen beim Kochen mit Barytwasser in Glycerinphosphorsäure, Cholin und Stearinsäure (resp. Oelsäure oder Palmitinsäure).



Beim Schütteln einer ätherischen Lecithinlösung mit schwefelsaurem Wasser geht schwefelsaures Cholin in die wässrige Schicht, während im Aether freie Distearin- oder Dioleïn-glycerinphosphorsäure $C_3H_5(C_{17}H_{33}O_2)_2(PO_3H_2)$ (u. s. w.) gelöst bleibt, deren Kaliumsalz krystallisiert. STRECKER (A. 148, 80) behandelte Eidotter mit einer Mischung von Aether und Alkohol. Er entfernte den Aether ab, gab zum Rückstand Weingeist und fällte die vom ausgeschiedenen Lecithin abfiltrirte Lösung mit alkoholischem, salzsauren Platinchlorid. Es fiel gelbliches Platinchloroplatinat nieder, das durch wiederholtes Lösen in Aether und Fällen mit absolutem Alkohol gereinigt wurde. Durch Zerlegen des Platinsalzes mit H_2S wurde salzsaures Lecithin gewonnen, das beim Verdunsten als eine wachsartige Masse zurückblieb. Durch Oxydation setzte aus dem salzsauren Salze das Lecithin in Freiheit, das sich als sehr unbefriedigend erwies (ebenso seine Verbindungen) und beim Kochen mit Barytwasser in Oelsäure, Palmitinsäure mit wenig Stearinsäure, Glycerinphosphorsäure und Cholin zerfiel. *Zusammensetzung:* $C_{44}H_{87}PNO_9 = (C_{17}H_{33}PNO_2)_2 + PtCl_6$, gelber, flockiger Niederschlag; unlöslich in Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol; daraus durch Weingeist extrahirt. Die ätherische Lösung zersetzt sich langsam bei gewöhnlicher Temperatur. Lecithin wird aus ätherisch-alkoholischer Lösung durch alkoholische Chlorsilberlösung gefällt. Der Niederschlag ist in Aether und Alkohol wenig löslich, löst sich aber in salzhaltigem Weingeist.

Protagon $C_{160}H_{309}N_3PO_{15}$. GAMGEE und BLANKENHORN (B. 12, 1220) stellen Protagon dar durch anhaltendes und wiederholtes Digeriren von frischem (von Blut und

Häuten möglichst befreitem) und zerkleinertem Gehirn mit Alkohol (von 85°). Die alkoholischen Auszüge werden auf 0° abgekühlt und dem Ausgeschiedenen kalten Aether Cholesterin u. a. Körper entzogen. Man reinigt das Produkt in Alkohol bei 45° und Abkühlen. — Scheidet sich bei langsamem Abkühlen ab; bei raschem Abkühlen amorph, granuliert. Bräunt sich, nach dem Trocknen P_2O_5 , bei 150° und beginnt bei 200° zu schmelzen. Wird bei längerem Erhitzen mit Aether zersetzt.

Cephalin $C_{42}H_{79}PNO_{18}$. *Vorkommen.* Im Gehirn. (THUDICHUM, B.) Zerfällt beim Kochen mit Baryt in Glycerinphosphorsäure und Basen.

Arsenigsaures Glycerin $C_3H_5AsO_3$. *Bildung.* Man erhitzt 20 Thle. 19 Thln. Glycerin (SCHIFF, J. 1867, 574). — Fettähnlich. Schmilzt bei 50°, zerfällt oberhalb 250°. Löslich in Wasser, Alkohol, Glycerin. Die wässrige Lösung enthält freies Glycerin und arsenige Säure.

Verbindungen von Glycerin mit organischen Säuren. Beim Erhitzen von überschüssigem Glycerin mit (fetten) Säuren auf 200° entsteht vorzugsweise ein saurer Ester. Beim Erhitzen mit mehr Säure und auf 240—250° bildet sich ein neutraler (dreifach-saurer) Ester. Die zweifach-sauren Ester sind schwer zu erhalten. Man erhitzt Glycerin mit 2 Mol. Säure auf 200°. Zuweilen gelingt es, durch Erhitzen der neutralen Ester mit Glycerin auf 200° zweifach-saure Ester zu stellen. Das Produkt enthält in jedem Falle freies Glycerin und freie Säure. Man erhitzt es deshalb mit wenig Aether, giebt gelöschten Kalk hinzu und erhitzt lang auf 100°. Durch Auskochen mit Aether wird nun bloß der gebildete Ester entzogen (BERTHELOT, A. ch. [3] 41, 216). Beim Behandeln von Glycerin mit Säuren entstehen gemischte salzsaure Ester. $C_3H_5O_3 + C_2H_5OCl = C_3H_5(OH)(C_2H_5O_2)Cl$.

Durch Alkalien (besonders in alkoholischer Lösung), auch durch Bleioxyd, wird der Ester des Glycerins verseift. Ebenso wirkt Wasser bei 220°. Ammoniak spaltet den Ester in Säureamid und Glycerin. Concentrirte Salzsäure wirkt sehr leicht bei 100° auf die gleiche Zerlegung bewirkt conc. Schwefelsäure, doch pflegt diese Säure gleich die Spaltungsprodukte einzuwirken. Beim Sättigen einer alkoholischen Lösung mit Salzsäuregas und Erhitzen tritt ebenfalls Zerlegung in Glycerin und Säure ein (ROCHLEDER, A. 59, 260). Nur die Ester der kohlenstoffärmsten Säuren sind flüchtig, alle übrigen entwickeln beim Erhitzen Akrolein und andere Zersetzungsprodukte.

Monoformin $C_4H_8O_4 = C_3H_5(OH)_2(CHO_2)$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Glycerin mit Oxalsäure auf 190° (TOLLENS, HENNINGER, Bl. 11, 395). Man zieht das Monoformin mit Aether aus. — Siedet im Vacuum bei 165°. Zerfällt beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck in Kohlensäure, Wasser und Allylalkohol.

Monoacetin $C_5H_{10}O_4 = C_3H_5(OH)_2(C_2H_3O_2)$. *Bildung.* Gleiche Volume Glycerin und Glycerin werden 114 Stunden lang auf 100° erhitzt (BERTHELOT). — Spec. Gew. = 1,27 bei 9°.

Acetochlorhydrin $C_5H_9ClO_3 = CH_2(C_2H_3O_2).CH(OH).CH_2Cl$. *Bildung.* Glycerin und Chloracetyl entsteht Acetodichlorhydrin, neben wenig Acetochlorhydrin (BERTHELOT, LUCA, A. ch. [3] 52, 433). Beim Erhitzen gleicher Volume Epichlorhydrin und Eisessig auf 100° (REBOUL, A. Spl. 1, 232). — Siedep.: 250°.

Ein isomeres Acetochlorhydrin (?) entsteht bei der Einwirkung von Acetochlorhydrin auf chloriger Säure auf Allylacetat. — Siedep.: 230°. Spec. Gew. = 1,27 bei 9°.

Acetodichlorhydrin $C_5H_8Cl_2O_3 = CH_2Cl.CH(C_2H_3O_2).CH_2Cl$ (?). *Bildung.* Glycerin und Chloracetyl oder bei mehrtägigem Einleiten von Salzsäuregas auf 100° erhitztes Gemisch gleicher Volume Glycerin und Eisessig (B., L.); oder Acetochlorhydrin (TRUCHOT, A. 138, 97) oder Dichlorhydrin (HENRY, B. 4, 704) und Eisessig bei 100°. — Siedep.: 205° (B., L.), 202—203° (bei 740 mm); spec. Gew. = 1,274 bei 8° (H.).

Acetobromhydrin $C_5H_9BrO_3$. *Bildung.* Aus Glycerin und Bromacetyl (J. 1878, 523). — Siedep.: 175° bei 100° mm.

Acetochlorbromhydrin $C_5H_8ClBrO_3 = CH_2Cl.CH(C_2H_3O_2).CH_2Br$ (?). Aus Glycerin und einem äquivalenten Gemisch von Chloracetyl und Bromacetyl. — Siedet unzersetzt bei 228°. In Wasser wenig löslich.

Diacetin $C_7H_{12}O_6 = CH_2(C_2H_3O_2).CH(OH).CH_2(C_2H_3O_2)$ (?). *Bildung.* Aus Glycerin und Eisessig bei 200—275° (B.). — Siedep.: 280°. Spec. Gew. = 1,184 bei 100° mm. Von Chloracetyl bei 250° kaum angegriffen (HÜBNER, MÜLLER, Z. 1870, 344). (J. 1876, 343) erhielt aus Epichlorhydrin und Silberacetat bei 160° ein bei 280° siedendes Diacetin vom spec. Gew. = 1,148 bei 23°. Vielleicht die isomere $CH_2(OH).CH(C_2H_3O_2).CH_2(C_2H_3O_2)$.

Diacetochlorhydrin $C_7H_{11}ClO_4 = CH_2(C_2H_5O_2).CH(C_2H_5O_2).CH_2Cl$. *Bildung.* Bei Einwirkung von Chloracetyl auf ein Gemisch gleicher Volume Glycerin und Eisessig (L.); aus Epichlorhydrin und Essigsäureanhydrid bei 180° (TRUCHOT, A. 138, 290). — Siedep.: 245° bei 740 mm; spec. Gew. 1,243 bei 4°.

Triacetin $C_9H_{17}O_6 = C_3H_5(C_2H_5O_2)_3$. *Vorkommen.* In kleiner Menge in einigen Fetten (CHEVREUL), im Oele der Samen des Spindelbaums (Evonymus europaeus) (SCHWEIZER, J. 351, 444). — *Bildung.* Aus Tribromhydrin und Silberacetat (WÜRTZ, A. 102, 339); aus Diacetin und 15–20 Thln. Eisessig bei 250° (B.). — *Darstellung.* Man kocht 40 Stunden lang 1 Thl. entwässertes Glycerin mit 2 Thln. Eisessig, fraktionirt, löst das bei 257–260° Uebergehende in Wasser und schüttelt die Lösung mit Aether aus (SCHMIDT, A. 200, 100). Siedep.: 268° (W.); 267–268° (i. D.) (SCHMIDT); spec. Gew. = 1,174 bei 8° (B.). — 1 Thl. löst sich in 5,6 Thln. Wasser von 27° (SCH.).

Chloracetyltriacetin $C_{11}H_{17}ClO_7 = C_3H_5(C_2H_5O_2)_3.C_2H_5O.Cl$. *Bildung.* Aus Epichlorhydrin und Essigsäureanhydrid bei 200°, neben Diacetochlorhydrin (TRUCHOT, Z. 1856, 13). — Siedep.: 240° bei 20 mm.

Monobutyryn $C_7H_{14}O_4 = C_3H_5(OH)(C_4H_7O_2)$. *Bildung.* Aus Buttersäure und überschüssigem Glycerin bei 200° (B.). — Spec. Gew. = 1,088 bei 17°. 8 Vol. desselben mischen sich mit 3 Vol. Wasser. Auf Zusatz von 5 oder mehr Vol. Wasser entsteht eine Emulsion.

Butyrochlorhydrin $C_7H_{13}ClO_3 = C_3H_5(C_4H_7O_2).Cl$. *Bildung.* Aus Epichlorhydrin und Chlorbutyryl bei 100° (TRUCHOT, A. 138, 298). — Siedep.: 226–227° bei 3 mm. Spec. Gew. = 1,194 bei 11°.

Dibutyryn $C_{11}H_{20}O_4 = CH_2(C_4H_7O_2).CH(OH).CH_2(C_4H_7O_2)$. *Bildung.* Aus Buttersäure und Glycerin bei 275° (B.). — Spec. Gew. = 1,083 bei 17°.

Tributyryn $C_{15}H_{26}O_6 = C_3H_5(C_4H_7O_2)_3$. *Vorkommen.* Im Butterfett (CHEVREUL). — *Bildung.* Aus Dibutyryn und 10–15 Thln. Buttersäure bei 240° (B.). — Spec. Gew. = 1,056 bei 8°.

Isovalerin $C_8H_{16}O_4 = C_3H_5(OH)(C_3H_5O_2)$. — Spec. Gew. = 1,100 bei 16° (B.).

Isovalerodichlorhydrin $C_8H_{14}Cl_2O_3 = C_3H_5(C_3H_5O_2).Cl_2$. *Bildung.* Aus Epichlorhydrin und Isovalerylchlorid (TRUCHOT, A. 138, 298). — Siedep.: 245° (bei 737 mm); spec. Gew. = 1,149 bei 11°.

Diisovalerin $C_{12}H_{24}O_5 = C_3H_5(OH)(C_3H_5O_2)_2$. *Bildung.* Gleiche Volume Glycerin und Isovaleriansäure werden auf 275° erhitzt (B.). — Spec. Gew. = 1,059 bei 16°.

Triisovalerin $C_{16}H_{32}O_6$. *Vorkommen.* Im Delphinöl (von Delphinus globiceps) (CHEVREUL). — *Bildung.* Aus Diisovalerin und Isovaleriansäure bei 220° (B.).

Trilaurin (Laurostearin) $C_{39}H_{74}O_6 = C_3H_5(C_{12}H_{23}O_2)_3$. *Vorkommen.* In den Lorbeeren (MARSSON, A. 41, 330); in den Pichurimbohnen (STHAMER, A. 53, 390); im Sesamöl (GÖRGEY, A. 66, 290). — *Darstellung.* Man kocht Lorbeeren oder Pichurimbohnen mit Alkohol aus. — Nadeln. Schmelzp.: 45°.

Trimyristin $C_{45}H_{88}O_6 = C_3H_5(C_{14}H_{27}O_2)_3$. *Vorkommen.* In der Muskatbutter (LAFAIR, A. 37, 153). — *Darstellung.* Gepulverte Muskatnüsse werden mit Benzol (oder auch mit Aether) ausgezogen. Die bei freiwilligem Verdunsten des Auszuges gewonnenen Krystalle presst man ab, wäscht mit kaltem Alkohol und krystallisirt aus einem Gemenge von 100 Thln. Alkohol (von 90°) und 3 Thln. Benzol, unter Zusatz von Thierkohle, um (COMAR, J. 1859, 1). — *Krystalle.* Blätter (aus Aether). Schmelzp.: 55° (MASINO, A. 202, 173); 46° (L.). „Otoba“ d. i. dem Fett der Myristica Otoba [in Neu-Granada] dargestellt (URICOECHEA, B. 11, 369).

Monopalmitin $C_{31}H_{58}O_4 = C_3H_5(OH)(C_{16}H_{31}O_2)$. *Bildung.* Aus Glycerin und Palmitinsäure bei 200° (B.). — Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 58°.

Dipalmitin $C_{35}H_{66}O_5 = C_3H_5(OH)(C_{16}H_{31}O_2)_2$. *Bildung.* Palmitinsäure und Glycerin werden 114 Stunden lang auf 100° erhitzt (B.). — Mikroskopische Tafeln und Nadeln. Schmelzp.: 59°.

Dipalmitochlorhydrin $C_{35}H_{64}ClO_4 = C_3H_5(C_{16}H_{31}O_2)_2.Cl$. *Bildung.* Aus Glycerin und Palmitylchlorid $C_{16}H_{31}OCl$ (VILLIER, B. 9, 1933). — Schmelzp.: 44°.

Tripalmitin $C_{41}H_{78}O_6 = C_3H_5(C_{16}H_{31}O_2)_3$. *Vorkommen.* In allen Fetten, die Palmitinsäure liefern. — *Bildung.* Dipalmitin wird 8 Stunden lang mit 10 Thln. Palmitinsäure auf 250° erhitzt (B.). — *Darstellung.* Aus Palmöl. Palmöl wird durch Pressen vom Flüssigen befreit und der Rückstand 6–7 mal mit Alkohol ausgekocht, nach freier Palmitinsäure und Oelsäure in Lösung gehen. Das Ungelöste krystallisirt man

wiederholt aus Aether um (STENHOUSE, A. 36, 54). — Krystalle. Schmelzp.: 61°. Tripalmitin, aus dem Talg der Früchte von *Stillingia sebifera* dargestellt, schmolz bei 61° (MASKELYNE, J. 1855, 519). — Fast unlöslich in Weingeist. Kochender absoluter Alkohol löst sehr wenig. Sehr leicht löslich in Aether.

Monostearin $C_{21}H_{42}O_4 = C_3H_5(OH)(C_{18}H_{35}O_2)$. Sehr kleine Nadeln. Schmelzp.: 58°. Siedet unzersetzt im luftleeren Raum. Sehr wenig löslich in kaltem Aether (B.).

Stearochlorhydrin $C_{21}H_{41}ClO_3 = C_3H_5(OH)(C_{18}H_{35}O_2)Cl$. *Bildung*. Ein Gemisch von Stearinsäure und Glycerin wird bei 100° mit Salzsäuregas gesättigt (B.). — Krystalle. Schmelzp.: 28°.

Distearin $C_{39}H_{76}O_5 = C_3H_5(OH)(C_{18}H_{35}O_2)_2$. — Mikroskopische Tafeln. Schmelzp.: 58° (B.).

Tristearin $C_{57}H_{110}O_6 = C_3H_5(C_{18}H_{35}O_2)_3$. *Vorkommen*. In vielen Fetten, namentlich in den festen Fetten des Thierreichs. — *Bildung*. Monostearin wird 3 Stunden lang auf 15–20 Thln. Stearinsäure auf 275° erhitzt (B.). — *Darstellung*. Es gelingt nicht (selbst 32maliges) Umkrystallisiren von Hammelfett aus Aether (DUFFY, J. 1852, 507) reines Tristearin darzustellen (HEINTZ, J. 1854, 447). Doch erhielten BOUIS und POUJOL aus dem Fett der Samen von *Brindonia indica* reines (bei 70° schmelzendes) Tristearin.

Krystallisirt. Schmilzt vorübergehend bei 55° und dauernd bei 71,5° (HEINTZ). Gew. (im flüssigen Zustande) = 0,9245 bei 65,5° (DUFFY). Destillirt unzersetzt im Vacuum. Sehr wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in kochendem.

Monoarachin $C_{23}H_{46}O_4 = C_3H_5(OH)_2(C_{20}H_{39}O_2)$. Körner. Fast unlöslich in Aether (BERTHELOT, A. ch. [3] 47, 355).

Diarachin $C_{43}H_{84}O_5 = C_3H_5(OH)(C_{20}H_{39}O_2)_2$. Feine Körner. Schmelzp.: 71°.

Triarachin $C_{63}H_{122}O_6 = C_3H_5(C_{20}H_{39}O_2)_3$. Aehnelt dem Mono- und Diarachin. Sehr wenig löslich in Aether (B.).

Monoolein $C_{21}H_{40}O_4 = C_3H_5(OH)_2(C_{18}H_{33}O_2)$. *Bildung*. Bei 18stündigem Erhitzen von Oelsäure mit überschüssigem Glycerin auf 200° (B.). — Gelbliches Oel. Spec. Gew. = 0,947 bei 21°. Erstarrt langsam bei 15–20°.

Diolein $C_{39}H_{72}O_5 = C_3H_5(OH)(C_{18}H_{33}O_2)_2$. Flüssig. Spec. Gew. = 0,921 bei 15°. Beginnt bei 10–15° zu krystallisiren (B.).

Triolein $C_{57}H_{104}O_6 = C_3H_5(C_{18}H_{33}O_2)_3$. *Vorkommen*. Hauptbestandtheil der fetten Oele; in kleiner Menge in den festen Fetten. — *Bildung*. Aus Glycerin und überschüssiger Oelsäure bei 240° (B.). Das gebildete Olein wird, wie immer, mit Aether gereinigt und die genügend concentrirte ätherische Lösung mit 8–10 Theilen Weingeist gefällt.

Flüssig. Siedet unzersetzt im Vacuum. Sehr wenig löslich in Weingeist, sehr leicht löslich in Aether. Wird von Bleioxyd und Wasser bei 100° sehr langsam verseift. Olivenöl 24 Stunden lang mit kalter Natronlauge in Berührung, so bleibt das Oel allein unverseift zurück.

Trielaïdin $C_{57}H_{104}O_6 = C_3H_5(C_{18}H_{33}O_2)_3$. *Bildung*. Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Olivenöl. — Krystallwarzen. Schmelzp.: 32° (MEYER, A. 35, 38° (DUFFY, J. 1852, 511). In Alkohol fast ganz unlöslich. Sehr leicht löslich in Aether.

Pyruvin $C_6H_{10}O_5 = C_3H_5(OH)_2(C_3H_3O_3)$. *Bildung*. Beim Erhitzen von Glycerin mit Weinsäure (SCHLAGDENHAUFFEN, Z. 1871, 701). — Sublimirt bei 100° in Bleisalz. Schmelzp.: 78°. Siedep.: 242°. Löslich in Alkohol, Aether, CS₂ und besonders in Chloroform. Löst sich in Wasser unter Zersetzung.

Ricinelaïdin $C_{39}H_{72}O_5 = C_3H_5(OH)(C_{18}H_{33}O_2)_2$. *Bildung*. Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Ricinusöl (PLAYFAIR, A. 60, 322). — Warzen. Schmelzp.: 45° (BOUIS, J. 1855, 523). Wenig löslich in kaltem Alkohol. Giebt bei der trocknen Destillation Oenanthol (BERTAGNINI, A. 85, 282).

Succinin $C_7H_{10}O_5 = C_3H_5(OH)(C_4H_4O_4)$. *Bildung*. Gleiche Theile Bernstein und Glycerin werden auf 220–230° erhitzt (BEMMELEN, J. 1856, 602). — Schwarze, harte Masse. Unlöslich in Aether und CS₂. Löst sich langsam beim Kochen mit Wasser und Alkohol. Wird bei längerem Kochen mit Bleioxyd gespalten.

Glycerinbernsteinsäure *Bildung*. Gleiche Aequivalente Glycerin und Bernsteinsäure werden auf 160° erhitzt (BEMMELEN, J. 1858, 434). — Brauner Syrup, leicht löslich in Wasser. Das Bleisalz ist schleimig, in Wasser und auch etwas in Weingeist löslich und äußerst leicht zersetzbar.

Sebacin $C_{18}H_{30}O_8 (?) = (C_3H_5)_2(OH)_4(C_{10}H_{16}O_4)$. *Bildung*. Aus Sebacinsäure und Glycerin.

bei 200°; durch Einwirkung von Salzsäuregas auf ein Gemisch von Sebacinsäureerin bei 100° (BERTHELOT, *A. ch.* [3] 41, 293). — Krystallinisch.

Derivate. Als Glycidäther werden die Derivate des Glycids $C_3H_4O_2$, Hydride des Glycerins bezeichnet. Man betrachtet das Glycid als einen zwei-
Alkohol, insofern die Epidichlorhydrine $C_3H_4Cl_2$ sich als zweifachsalzsaure Glycid-
lassen lassen. $C_3H_4O_2 + 2HCl = C_3H_4Cl_2 + 2H_2O$. Glycid ist aber unzweifelhaft

CH_2OH , d. h. ein einsäuriger Alkohol. Glycidäther sind bis jetzt — das
lorhydrin ausgenommen — nicht durch direkte Wasserentziehung aus den Glycerin-
halten worden. Man gewinnt sie aus den Haloäthern des Glycerins durch
n mit Kali. $C_3H_5(OH)Cl = C_3H_5ClO + HCl$. Dafür nehmen die Glycidäther
asser, Säuren, Alkohole u. s. w. auf, um in Glycerinäther überzugehen (REBOUL,
, 221 od. *A. ch.* [3] 60, 5).

diglycid $C_3H_4O_2$. Bildung. Beim Behandeln einer ätherischen Lösung von Glycid-
it gepulvertem Aetznatron (GEGERFELDT, *Bl.* 23, 160). HANRIOT (*A. ch.* [5]
vermochte auf diese Weise kein Glycid zu erhalten. Er beobachtete aber die
denselben, in kleiner Menge, beim Eintragen von 1 Thle. gepulvertem Baryum-
D in ein Gemisch von 1 Thle. Glycerinmonochlorhydrin C_3H_5ClO , und 1 Thl.
Aether. Bei diesen Reaktionen entstehen noch etwas Epichlorhydrin und eine
unlösliche Verbindung von Glycid mit Baryt (?). Nach BRESLAUER (*J. pr.*
92) erhält man Glycid durch Versetzen einer ätherischen Lösung von Glycid-
gepulvertem Aetznatron, unter Abkühlung. — Flüssig. Siedep.: 161—163° (G.),
(H.); spec. Gew. = 1,165 bei 0°. In allen Verhältnissen mischbar mit Wasser,
Aether. Verbindet sich sehr rasch mit Wasser zu Glycerin, langsamer mit Alkohol,
mit Glycerin zu Polyglycerinen. Verbindet sich mit Säuren zu Glycerinestern;
Salpetersäure entsteht Mononitroglycerin (H.). — Reducirt aus ammoniakalischer
ung, bei gewöhnlicher Temperatur, Silber (B.).

glycid (Diglycid) $(C_3H_5O.OH)_2$ — s. S. 540.

—O—

chlorhydrin (Salzsaures Glycid) $C_3H_5ClO = CH_2.CH.CH_2Cl$. Bildung.
erin und PCl_3 oder beim Erhitzen von Dichlorhydrin mit Salzsäure (BERTHELOT,
101, 67); beim Behandeln von Dichlorhydrin (REBOUL) oder Allylalkoholchlorid
 HC_3H_4OH (TOLLENS, MÜNDER, *Z.* 1871, 252) mit Kali. — **Darstellung.** Man
50 ccm Dichlorhydrin allmählich 250 g gepulvertes Natron hinzu. Die Masse erhitzt
darf die Temperatur nicht über 130° steigen. Hierauf wird destillirt (PREVOST, *J. pr.*
60). Bei dieser Reaction wird stets ein beträchtlicher Theil des Dichlorhydrins in
bergeführt (CLAUS, *B.* 10, 557).

ig. Siedep.: 117° (i. D.) bei 755,5 mm. Spec. Gew. = 1,2040 bei 0°, = 1,1633
DARMSTÄDTER, *A.* 148, 123). Siedep.: 116,56° (cor.); spec. Gew. = 1,20313 bei
Wasser von 4°; Ausdehnungscoefficient: THORPE, *Soc.* 37, 207. — Unlöslich
r. Bei 36stündigem Erhitzen mit $\frac{1}{2}$ Vol. Wasser auf 100° entsteht Chlor-
eben wenig Dichlorhydrin und Glycerin. Verbindet sich beim Schütteln mit
r Salzsäure zu α -Dichlorhydrin. Noch leichter erfolgt die Einwirkung von HBr.
rauchender Jodwasserstoffsäure geht die Vereinigung mit äußerster Heftigkeit

Beim Erhitzen mit Essigsäure auf 100° entsteht Acetochlorhydrin (REBOUL).
säureanhydrid bildet sich bei 180° Diacetochlorhydrin (TRUCHOT, *A.* 138, 290).
Silberacetat Diacetin (LAUFER). — Epichlorhydrin und Chloracetyl verbinden sich
u Acetodichlorhydrin. Daneben entstehen Ester von Polyglycerinen (TRUCHOT,
513). — Mit conc. Schwefelsäure giebt Epichlorhydrin Chlorhydrinschwefelsäure.
then mit Natriumdisulfitlösung entsteht Chlorhydrinsulfonsäure, welche durch
behandeln mit Natriumsulfit in Glycerindisulfonsäure übergeht. — Epichlorhydrin
sich mit unterchloriger Säure zu Propylphycidichlorhydrin $C_3H_5Cl_2O$ (CARUS,
3). — Mit Brom entstehen bei 100° Chlortribromaceton $C_3H_5ClBr_2O$ und Chlor-
in C_3H_5ClBrO (?). PCl_3 erzeugt Trichlorhydrin, PBr_3 giebt Chlortribromhydrin
gleiche Volume Alkohol und Epichlorhydrin, auf 180° erhitzt, bilden Dichlor-
äthylin, Aethylchlorhydrin. Ebenso entstehen mit Fuselöl bei 220° Isoamyl-
n und wenig Dichlorhydrin (R.). Epichlorhydrin und Bromäthyl erzeugen bei
rbromäthylin $C_3H_5(OC_2H_5)ClBr$. — Von Salpetersäure wird Epichlorhydrin in
säure übergeführt (RICHTER). — Natrium in eine ätherische Epichlorhydrin-
getragen, liefert ein bei 215—220° siedendes Oel $C_6H_{10}O_2$ (HUBNER, MÜLLER,
5), neben anderen Produkten (CLAUS, *B.* 10, 556). Das Oel bildet mit Kochsalz
völlig unlösliche Verbindung $C_6H_{10}O_2.2NaCl$ (HANRIOT, *Bl.* 32, 552). —

Natriumamalgam reducirt das Epichlorhydrin zu Isopropylalkohol (BUFF.). — V sich mit Blausäure bei 120° zum Nitril einer Chloroxybuttersäure. Mit KCy Epicyanhydrin (Nitril der Epihydrincarbonsäure); mit Chlorameisenester und l amalgam erhält man Epihydrincarbonsäureester. — Beim Kochen mit Kaliumacetat sich Glycidacetat; beim Kochen mit Natriumacetat und Alkohol treten dagegen glycide (C₃H₅O₂)_n (Siedep.: 240—260°), und zwar wesentlich Diglycid (Siedep. auf (RICHTER, B. 10, 682). — Beim Erhitzen mit Natriumalkoholat wird Diglycid (REBOUL), neben wenig Polyglycerinäthyläther (REBOUL, LOURENÇO) erhalten (vgl. J. 1876, 343) — Concentrirtes, wässriges Ammoniak liefert die Base C₃H₅ClN (alkoholischem Ammoniak entsteht wahrscheinlich Chlorhydrinimid C₃H₅ClN) Verhalten zu wasserfreiem Ammoniak: HANRIOT, A. ch. [5] 17, 96.

Epichlorhydrin-Phosphorchlorür C₃H₅ClO.PCl₃. *Bildung.* Beim Ver von Epichlorhydrin mit PCl₃ (HANRIOT, Bl. 32, 551). — Flüssig. Siedep.: 13 bei 100 mm. Wird von kaltem Wasser langsam in Epichlorhydrin und phosphor Säure zerlegt.

Epichlorhydrin und Cyansäure C₄H₆ClNO₂ = CH₂Cl.CH—O. B.
 CH₂.NH.CO

Epichlorhydrin wird von AgCyO nicht angegriffen. Kocht man aber 1 Thl. Epichlorhydrin mit 1 Thl. KCyO und 10 Thln. H₂O, so löst es sich, und beim Verdünnen Lösung krystallisirt die Verbindung C₄H₆ClNO₂ = C₃H₅ClO + CNHO (THOMSEN 2136). — Große Prismen. Schmelzp.: 106°. Nicht unzersetzt flüchtig. Leicht löslich in Alkohol und in heißem Wasser, schwer löslich in kaltem Wasser. Bleibt beim Erhitzen mit Wasser im Rohr auf 150° unverändert. Concentrirte Salzsäure spaltet unter Umständen CO₂, NH₃ und HCl ab. Dieselben Spaltungsprodukte werden beim Erhitzen mit verd. Kalilauge erhalten. Beim Erhitzen mit Anilin auf 170° entsteht Carbinol CO(NH.C₆H₅)₂ u. a.

Acetylderivat C₄H₅(C₂H₃O)ClNO₂ = CH₂Cl.CH—O.
 CH₂.N(C₂H₃O).CO. *Bildung.* C₄H₆ClNO₂ und Essigsäureanhydrid bei 180°. — Krystalle. Schmelzp.: 79°. Löslich in Alkohol und heißem Wasser.

Dichlorglycid C₃H₄Cl₂ — s. Dichlorpropylen.

Epibromhydrin C₃H₅BrO. *Bildung.* Aus Dibromhydrin und conc. K (REBOUL). Bei der Destillation des Additionsproduktes von Brom an Aceton C₃H₅ neben Akrolein (LINNEMANN, A. 125, 310). — Siedep.: 138—140° spec. Gew. = 1,24 bei 14° (BERTHELOT, LUCA). Verbindet sich mit rauchender Salzsäure zu demselben Epibromhydrin, das auch aus Epichlorhydrin und HBr entsteht (R.).

Epijodhydrin C₃H₅JO. *Bildung.* Aus Epichlorhydrin und trockenem KJ (REBOUL). — Siedep.: 160—180°. Spec. Gew. = 2,03 bei 13°. Unlöslich in Wasser. Verbindet sich mit rauchender Salzsäure, mit HBr und HJ.

Epicyanhydrin C₃H₅(CN)O — s. S. 444.

Aethylglycidäther C₅H₁₀O₂ = C₃H₅O₂.C₂H₅. *Bildung.* Aus Chloräthylin C₂H₅Cl (OC₂H₅)Cl und Kali (REBOUL, A. ch. [3] 60, 57). — *Darstellung.* Epichlorhydrin 10 Stunden lang mit dem gleichen Volumen Alkohol auf 180° erhitzt und das Product mit conc. Kalilauge zerlegt (REBOUL). — Siedep.: 128—129°. Spec. Gew. = 0,94 bei 15° (HENRY, B. 5, 450). Löslich in 4—5 Vol. kalten Wassers. Verbindet sich mit Salzsäure zu Chloräthylin.

Isoamylglycidäther C₈H₁₆O₂ = C₃H₅O₂.C₅H₁₁. *Bildung.* Aus Isoamylhydrin und Kali (REBOUL). — Siedep. 188°. Spec. Gew. = 0,90 bei 20°. Verbindet sich mit rauchender Salzsäure zu Isoamylchlorhydrin.

Glycidacetat C₅H₈O₃ = C₃H₅O₂.C₂H₃O₂. *Bildung.* Beim Erhitzen von Epichlorhydrin mit trockenem Kaliumacetat (GEGERFELT, Bl. 23, 160) auf 110—115° dann auf 150°. Daneben entsteht eine bei 258—261° siedende polymere Verbindung (BRESLAUER, J. pr. [2] 20, 190). — Siedep.: 168—169° (G.). Spec. Gew. = 1,129 bei 15°. Scheidet aus ammoniakalischer Silberlösung metallisches Silber aus. Verbindet sich mit Salzsäure. Beim Behandeln seiner ätherischen Lösung mit gepulvertem Aetznatron steht das freie Glycid C₃H₅O₂.

Polymeres Glycidacetat (C₃H₅O₂.C₂H₃O₂)_n. *Bildung.* Entsteht als Nebenproduct bei der Darstellung von Glycidacetat aus Epichlorhydrin und Kaliumacetat; bildet sich auch bei längerem und hohem Erhitzen von Glycidacetat (BRESLAUER, J. pr. [2] 20, 190). — Flüssig. Siedep.: 258—261°. Spec. Gew. = 1,204 bei 20°. Giebt beim Ver mit Natron Diglycid (C₃H₅O.HO)₂.

Thioglycid C_3H_4OS . *Bildung.* Aus Epichlorhydrin und alkoholischem KHS (BRIOT, A. ch. [3] 60, 66). — Zähflüssigkeit, die nach 3–4 Tagen erstarrt. Sehr schwach, aber unangenehm riechend. Unlöslich in Wasser und Aether. Wenig löslich in altem Alkohol. Salzsäure ist ohne Wirkung. Seine alkoholische Lösung giebt mit den meisten schwerer Metalle Niederschläge.

Dithioglycid $C_3H_4S_2$. *Bildung.* Aus Trithioglycerin $C_3H_5(SH)_3$ bei 140° . (CARIUS, L. 124, 241). — Amorph, unlöslich in Wasser und Aether. Spurenweise löslich in siedendem absoluten Alkohol.

Verbindungen des Glycerins mit Aldehyden (HARNITZKY, MENSCHUTKIN, A. 136, 126).

Acetoglyceral $C_5H_{10}O_3 = C_3H_5(OH).C_2H_5$. *Bildung.* Aldehyd und Glycerin werden 24 Stunden lang auf 170 – 180° erhitzt. — Siedep.: 184 – 188° ; spec. Gew. = $1,081$ bei 0° . Wenig löslich in Wasser. Wird durch Wasser ziemlich leicht gespalten.

Isovaleroglyceral $C_6H_{12}O_3 = C_4H_9(OH).C_2H_5$. *Bildung.* Aus Isovaleraldehyd und Glycerin bei 170 – 180° . — Siedep.: 224 – 228° ; spec. Gew. = $1,027$ bei 0° . Zersetzt sich an feuchter Luft.

Glycerinäther $C_6H_{10}O_3 = (C_2H_5)_2O_3$. *Bildung.* Aus dem Jodhydrin $C_6H_{11}JO_3$ und Kali (BERTHELOT, LUCA, A. 92, 311). Beim Erhitzen von Glycerin mit Oxalsäure Nebenprodukt bei der Darstellung von Allylalkohol. (GEGERFELDT, B. 4, 919; TOLLENS, A. 1871, 525); bei der Destillation von Glycerin mit Chlorkalium (LINDEMANN, ZOTTA, A. 1871, 524). Darstellung und Eigenschaften: ZOTTA, A. 174, 90. — Siedep.: 171 – 172° . Spec. Gew. = $1,16$ bei 16° (Z.), = $1,0607$ bei 18° (G.). — In jedem Verhältniss mischbar mit Wasser, Alkohol, Aether. Verbindet sich mit Wasser bei 100° zu Glycerin. Verändert sich heftig mit Brom zu Dibromhydrin. Natriumamalgam ist ohne Wirkung. Das Bromsäuregemisch oxydirt zu Ameisensäure und Essigsäure.

Thioglycerine: CARIUS, A. 124, 221.

Monothioglycerin $C_3H_8O_3S = CH_2(OH).CH(OH).CH_2(SH)$. *Bildung.* Monochlorhydrin wird mit einer Lösung von (2 Mol.) Kaliumsulfhydrat in dem doppelten Gewichte Alkohol eine halbe Stunde lang gekocht. Man fällt mit Salzsäure und verdunstet bei 50° . — Sehr zähflüssig. Spec. Gew. = $1,295$ bei $14,4^\circ$. In allen Verhältnissen löslich in Alkohol, unlöslich in Aether, sehr wenig löslich in Wasser. Verdünnte Salpetersäure oxydirt zu Glycerinsulfonsäure. Zersetzt sich vollständig bei 125° unter Abgabe von Schwefelwasserstoff und Bildung von $C_3H_7O_3S(?)$. — Ein Atom Wasserstoff wird leicht durch schwere Metalle vertreten.

$Hg.C_3H_7O_3S_2$. Weißes Pulver. Schmilzt bei 50 – 60° . $Pb.C_3H_7O_3S_2$. Gelber Niederschlag. Erweicht bei etwa 80° .

Dithioglycerin $C_3H_8OS_2 = CH_2(SH).CH(OH).CH_2(SH)$. *Bildung.* Aus Dichlorhydrin und (4 Mol.) KHS. — Zähflüssig. Spec. Gew. = $1,342$ bei $14,4^\circ$. Sehr leicht löslich in absolutem Alkohol. Unlöslich in Aether, kaum löslich in Wasser. Leicht löslich in Kalilauge und daraus durch Kohlensäure fällbar. Zerfällt bei 130° in Schwefelwasserstoff und $C_3H_7OS_2$. Verdünnte Salpetersäure oxydirt zu Pyroglycerintrisulfonsäure $H_3S_3O_6$. Enthält zwei durch Metalle vertretbare Wasserstoffatome.

$Hg.C_3H_8OS_2$. Weiß, schmilzt gegen 90° . — $Pb.C_3H_8OS_2$. Gelbes Pulver.

Trithioglycerin $C_3H_8S_3 = C_3H_5(SH)_3$. *Bildung.* Aus Trichlorhydrin und alkoholischem KHS. — Spec. Gew. = $1,391$ bei $14,4^\circ$. Ziemlich leicht löslich in absolutem Alkohol, daraus durch Aether und Wasser fällbar. Zerfällt bei 140° in Schwefelwasserstoff.

Dithioglycid $C_3H_4S_2$. Enthält drei durch Metalle vertretbare Wasserstoffatome.

$Pb.C_3H_4S_2$. Gelb. — $Cu.C_3H_4S_2$. Schmutzig blaugrün. — $Ag.C_3H_4S_2$. Gelblich.

Ammoniakderivate des Glycerins.

Glyceramin $C_3H_9NO_3 = CH_2(OH).CH(OH).CH_2NH_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von Ammoniakgas in eine Lösung von Dibromhydrin in absoluten Alkohol; entsteht auch in geringer Menge aus Monochlorhydrin und NH_3 . (BERTHELOT, LUCA, A. 101, 74; vgl. BRIOT, A. ch. [5] 17, 94). — Flüssig, leicht löslich in Wasser und Aether; wird der wässrigen Lösung nicht durch Aether entzogen. — $C_3H_9NO_3.HCl.PtCl_4$, orangefarbener Körper.

Diamidohydrin $C_3H_{10}N_2O = CH_2(NH_2).CH(OH).CH_2NH_2$. *Bildung.* Aus Dichlorhydrin und (absolut.) alkoholischem Ammoniak (1–1,5g NH_3 in 100ccm der Lösung) bei 0° , neben Glycidamin C_3H_7NO (CLARKE, A. 168, 36). — Die vom Salmiak abfiltrirte Lösung wird, nach und nach, mit wasserfreiem Aether versetzt. Erst fällt noch etwas Salmiak aus, dann das Diamidohydrinsalz und zuletzt das Glycidaminsalz. — $C_3H_{10}N_2O.2HCl.PtCl_4$.

Glycidamin $C_3H_7NO = O \begin{matrix} \diagup CH_2 \\ \diagdown CH \end{matrix} . CH_2NH_2$. *Bildung.* Aus Dichlorhydrin und 11/2 procentigem Ammoniak (s. Diamidohydrin).

$C_3H_7NO.HCl$. Aeusserst hygroskopische Krystalle — $(C_3H_7NO.HCl)_2.PtCl_4$.

Base $C_6H_{12}ClNO_2$. *Bildung.* Beim Schütteln von Epichlorhydrin mit starkerigem Ammoniak (DARMSTÄDTER, A. 148, 124). $2C_3H_5ClO + 2NH_3 = C_6H_{12}ClNH_4Cl$. — Man verdampft im Wasserbade, löst den Rückstand in Salzsäure, verdunstet und behandelt das Zurückbleibende mit Alkohol, bis es pulvrig wird. Das Pulver löst man mit Platinchlorid.

$(C_6H_{12}ClNO_2.HCl)_2.PtCl_4$.

Base $C_6H_{12}BrNO_2$. *Bildung.* Fällt beim Einleiten von Ammoniakgas in Dibromhydrin, mit Bromammonium gemengt, nieder. Man behandelt den Niederschlag mit Wasser, Alkohol und Aether, wobei die Base als ein amorpher unlöslicher Rückstand zurückbleibt (BERTHELOT, LUCA).

Chlorhydrinimid $C_{12}H_{27}N_3Cl_2O_4$. *Bildung.* Aus Dichlorhydrin und 4procentigem alkoholischem Ammoniak (CLAUS, A. 168, 30). $4C_3H_5Cl_2O + 9NH_3 = C_{12}H_{27}N_3Cl_2O_4 + 6NH_4Cl$. — Aus Epichlorhydrin und alkoholischem Ammoniak (REBOUL, A. Spl. 1).

Darstellung. Je 10 g Dichlorhydrin und 80 ccm einer Lösung von Ammoniak in absolutem Alkohol (etwa 4 g NH_3 in 100 ccm der Lösung) werden 14 Stunden lang im Kochsalzbade erhitzt.

Amorph, in Wasser, Alkohol, Aether und concentrirten Säuren völlig unlöslich. Beim Kochen mit Wasser zu einer voluminösen Gallerte auf. Wird beim Kochen mit conc. Säuren oder Kalilauge nicht verändert. — Bei der trocknen Destillation des Chlorhydrinimids werden zwei flüchtige, zweisäurige Basen gebildet, die man durch fractionelles Fällen mit Platinchlorid trennt. Erst fällt das Salz $C_{18}H_{26}N_3.2HCl + PtCl_4$ aus, dann das Salz $C_{20}H_{28}N_4.2HCl + PtCl_4$ (CLAUS, B. 8, 244).

Trimethylglycerammoniumchlorid $C_6H_{18}NClO_2 = CH_2(OH).CH_2(OH).CH_2N(CH_3)_3Cl$. *Bildung.* Aus Monochlorhydrin und Trimethylamin bei 100° (V. L. B. 2, 186; HANRIOT, A. ch. [5] 17, 99). — Das Chlorid bildet in Wasser sehr lösliche Nadeln, die bei langem Kochen mit Barytwasser allmählich, unter Bildung von Trimethylamin, zersetzt werden.

$(C_6H_{18}NO_2Cl)_2.PtCl_4$. Tafeln (H.) — $C_6H_{18}NO_2Cl + AuCl_3$. Kleine orangefarbene Krystalle. Ziemlich löslich in absolutem Alkohol. Schmilzt bei etwa 190° zu einem dunkelgelben Oel.

Polyglycerine. Gerade so wie aus dem Glykol durch Wasseraustritt Polyglykole entstehen, so entstehen durch Aneinanderlagerung mehrerer Moleküle Glycerin, durch Wasseraustritt, Polyglycerine. Sie entstehen beim Erhitzen von Glycerin mit Monochlorhydrin (LOURENÇO, A. ch. [3] 67, 299), oder durch Erhitzen von Epichlorhydrin mit Glycerin oder Glycerinäthern (LOURENÇO, REBOUL, A. 119, 233). — *Darstellung.* Glycerin mit 1/3 seines Gewichtes Wasser versetzt, wird bei 100° mit Salzsäuregas gesättigt. Man fügt gleichviel Glycerin hinzu und erhitzt 12—15 Stunden lang am Kühler bei 100°. Das Gemisch wird bei gewöhnlichem Druck bei 150—275° Uebergehende besteht aus Dichlorhydrin, Diglycerinmonochlorhydrin und Diglycerindichlorhydrin. Man setzt nun die Destillation unter einem Druck von 150 mm fort und gewinnt bei 220—230° siedendes Diglycerin und bei 275—285° siedendes Triglycerin.

Diglycerin (Pyroglycerin) $C_8H_{14}O_5$. Zähflüssig. Siedep. 220—230° bei 150 mm. Wenig löslich in kaltem, leichter in heissem Wasser. Unlöslich in Aether.

Triäthyldiglycerinäther $C_{12}H_{26}O_5 = C_6H_{11}(C_2H_5)_3O_5$. *Bildung.* Aus Epichlorhydrin und Natriumalkoholat, neben Diäthylin (R., L.). — Siedep. 290°. Spec. Gew. 1,00 bei 14°. Löslich in Wasser. Giebt mit PCl_5 eine bei 275—285° siedende Flüssigkeit $C_6H_{10}(C_2H_5)_3O_4.Cl(?)$.

Diglycerindiäthylchlorhydrin $C_{10}H_{21}ClO_4 = (C_2H_5)_2(C_2H_5)_2HO_4.Cl$. *Bildung.* Aus Dichlorhydrin und Alkohol bei 200° (REBOUL); durch Erhitzen äquivalenter Theile Epichlorhydrin und Diäthylin auf 200° (L.). — Siedep. 285°. Spec. Gew. = 1,11 bei 14°. Fast unlöslich in Wasser.

Diglycerindichlorhydrin $C_6H_{12}Cl_2O_3$ (Siedep.: 230—235°) und **Diglycerinchlorhydrin** $C_6H_{13}ClO_4$ (Siedep.: 270°) entstehen beim Erhitzen des mit Salzsäure gesättigten Glycerins. Beide geben mit festem Kali auf 100° erwärmt Pyroglycid $C_6H_{11}O_3$.

Diglycerinacetotrichlorhydrin $C_8H_{13}Cl_3O_3 = C_6H_{10}(C_2H_3O_2)_3O.Cl$. *Bildung.* Entsteht, neben Triglycerinacetotetrachlorhydrin, aus Epichlorhydrin und Chloracetylchlorid bei 30° (TRUCHOT, Z. 1866, 513). — Siedep.: 190° bei 20 mm.

Hemibromhydrin C_6H_9BrO entsteht, neben einem Körper $C_6H_9Br_2P$ und anderen Produkten, bei der Einwirkung von PBr_3 auf Glycerin (BERTHELOT, LUCA. A. 1. 1).

eine unter 200° siedende Flüssigkeit. — Den Körper $C_6H_9Br_2P$ erhält man aus o nicht flüchtigen Antheilen. Er krystallisirt aus Aether in prismatischen Krystallen, löslich in Aether. Wässriges Kali wirkt darauf bei 100° nicht ein.

irin $C_6H_{11}JO_3$. *Bildung.* Mit HJ gesättigtes Glycerin wird 40 Stunden lang kocht, das Produkt mit Kali behandelt und mit Aether ausgeschüttelt (BERTHELOT, 2, 311). — Syrup. Spec. Gew. = 1,783; giebt mit Kali Glycerinäther.

glycid $C_6H_{11}O_4$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Diglycerinmono- oder -Dimer mit festem Kali bei 100° (LOURENÇO). Beim Verseifen von polymerem Glycid (38) mit Aetznatron (BRESLAUER, *J. pr.* [2] 20, 193). — Siedep.: $245-255^\circ$. In verdünnten Verhältnissen mit Wasser und Alkohol mischbar.

thiopyroglycid $C_6H_{11}O_3S$ entsteht beim Erwärmen von Thioglycerin $C_3H_5O_2S$ (MARIUS, A. 124, 241). — Amorph, unlöslich in Wasser und Aether. Spuren in siedendem absolutem Alkohol. Diese Lösung giebt mit Metallsalzen

pyroglycid $C_6H_{11}OS_3$. *Bildung.* Aus Dithioglycerin $C_3H_5OS_2$ bei 130° . — Monothiopyroglycid.

cerin $C_9H_{20}O_7 = (C_3H_5)_3(OH)_3O_2$. *Bildung.* — s. Diglycerin. — Siedep.: bei 10 mm. Sehr zähflüssig.

cerintetraäthylin $C_{17}H_{38}O_7 = C_9H_{18}(C_2H_5)_4O_7$. *Bildung.* Aus Epichlor-Natriumalkoholat (LOURENÇO). — Siedep.: $250-260^\circ$ bei 10 mm. Spec. Gew. = o . Löslich in Wasser.

cerinacetotetrachlorhydrin $C_{11}H_{18}Cl_4O_4 = C_9H_{18}(C_2H_5O_2)_2Cl_4$. *Bildung.* aus Glycerinhydrin und Chloracetyl bei 100° (TRUCHOT). — Siedep. 230° bei 20 mm.

lycerinbromhydrin $C_{11}H_{17}O_7Br$. *Bildung.* Aus Glycerin und PBr_3 (BERCA). — Schwarz, krystallinisch. Verflüchtigt sich nicht im Vacuum bei 200° . Löslich in siedendem Aether.

glycerin $C_4H_{10}O_3 = CH_3.CH(OH).CH(OH).CH_2(OH)$. *Bildung.* Beim Bromadditionsproductes des Crotylalkohols mit Wasser (LIEBEN, ZEISEL, M. 11, 175). — Süss schmeckende, dicke Flüssigkeit. Siedep.: 175° bei 27 mm. Liefert mit Jod und Phosphor Crotyljodid C_4H_7J und Crotylbutyljodid. Beim Erhitzen mit Oxalsäure entsteht wahrscheinlich Crotyl-

hydrin $C_4H_9Br_2O$ — s. Crotylalkohol C_4H_9O .

in $C_{10}H_{18}O_5 = C_4H_7(C_2H_5O_2)_3$. *Darstellung.* Aus Butenylglycerin und Essigsäure bei 150° (L., Z.). — Flüssig. Siedep.: $153-155^\circ$ bei 27 mm; $261,8^\circ$ (cor.) bei 760 mm.

cerin $C_6H_{12}O_3$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Bromamylenglykol $C_6H_{11}BrO_2$ in Aether-Lösung, mit Kalkhydrat auf 100° (BAUER, *J.* 1861, 664). — Dicke Flüssigkeit, in Wasser löslich. Schmeckt süß und aromatisch.

carbinol $C_6H_{14}O_3 = CH_2(OH).CH(OH).CH_2.CH_2.CH(OH).CH_2$. *Bildung.* Aus Carbinol $CH_2.CH(C_4H_7).OH$. (MARKOWNIKOW, B. 13, 1843). — Sehr dickflüssig, löslich in Wasser.

at $C_6H_{11}(C_2H_5O_2)_3$. Flüssig. Siedep.: $192-196^\circ$ bei 100 mm. Spec. Gew. = 1,00.

und fette Oele. Die in Pflanzen und Thieren vorkommenden Fette bestehen aus Glycerinestern der Säuren $C_nH_{2n}O_2$ und $C_nH_{2n-2}O_2$. Während die Fette neutrale Ester des Glycerins enthalten, kommen in den Pflanzenfetten, Neutrallestern, auch noch freie Fettsäuren vor (KÖNIG, *Fr.* 19, 291). Die Fette sind nicht flüchtig, unlöslich in Wasser und leichter als dieses, leicht löslich in Aether, Kohlenstoff und Kohlenwasserstoffen (Benzol, Ligroin). Man bezeichnet die Fette als fette Oele, um sie von den für sich und mit Wasserdämpfen leicht flüchtigen ätherischen Oelen zu unterscheiden. Die Fette verursachen auf Papier und Glas durchsichtigen Fleck. Bei starkem Erhitzen zersetzen sie sich, meist in Acrolein, dem Spaltungsprodukte des Glycerins. Im reinen Zustand sind die Fette farb- und geruchlos. Beim Stehen an der Luft werden Fette leicht gelblich und übelriechend. Es beruht diese Erscheinung auf einer partiellen Zersetzung durch die Feuchtigkeit der Luft, wodurch Zerlegung in Glycerin und freie Fett-

säuren eintritt. Durch überhitzten Wasserdampf geschieht diese Spaltung schnelle durch Kochen mit Alkalien (Verseifung) oder mit Bleioxyd. Alkoholisches Ammoniak legt die Fette, bei längerem Stehen in der Kälte, in Glycerin und Säureamide (J. 1855, 531). — Salpetersäure wirkt heftig oxydirend auf Fette und liefert vor Säuren der Reihe $C_nH_{2n-2}O_4$ (Oxalsäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure etc.). — Mengen salpetriger Säure bewirken das Erstarren von ölsäurehaltigen Fetten, in flüssige Oelsäureglycerid in das isomere, feste Elaidinsäureglycerid übergeht. — An verbreitet in den Fetten sind: Stearinsäure, Palmitinsäure und Oelsäure. Je mehr Oelsäure in einem Fette enthalten ist, um so dünnflüssiger ist es; je mehr Stearinsäure enthalten ist, um so höher liegt der Schmelzpunkt des Fettes.

Die trocknenden Oele absorbiren an der Luft Sauerstoff und werden harzen). Durch Kochen wird die Fähigkeit des Eintrocknens bedeutend beeinträchtigt (Firnisstdarstellung). Die trocknenden Oele halten wasserstoffärmere Säuren (das ist die Leinölsäure $C_{18}H_{34}O_2$) an Glycerin gebunden.

Quantitative Bestimmung der Fette. Die zu untersuchenden Samen werden mit Aether extrahirt und der ätherische Auszug verdunstet. Einen geeigneten, einfachen Apparat hat TOLLENS (Fr. 17, 320; vgl. Fr. 14, 82) zusammengezeichnet — Apparat von TSCHAPLOWITZ Fr. 18, 441. Gehalt verschiedener Samen und Oel: CLOËZ, J. 1865, 630.

1. Pflanzenfette (WIESNER, Rohstoffe des Pflanzenreiches p. 191).

a. Nicht trocknende Oele. Zusammensetzung einiger ostindischer Fette Oel von *Bassia latifolia* (J. 1866, 696).

Bassiafett. Wird aus den Samen mehrerer Bassiaarten in Indien und Westküste Afrika's gewonnen und dient als Genussfett. Wird in Europa zu Kerzenfabrikation benutzt. Das Fett aus *Bassia latifolia* hält Stearinsäure, Palmitinsäure und Oelsäure (HARDWICK, J. 1849, 342; HEINTZ, J. 1852, 521).

Die Fettsäuren der Sheabutter (von *Bassia Parkii*) bestehen aus 29,7% Stearinsäure; Palmitinsäure und andere Säuren fehlen (OUDEMANS, J. 1864, 322). (Wegen des Reichthums an Stearinsäure ein vorzügliches Material zur Kerzenfabrikation.)

Das Illipeöl (Indien) stammt wahrscheinlich von *Bassia latifolia*. — Auch werden aus *B. butyracea* und *B. longifolia* Fette gewonnen.

Das Oel der **Baumwollensamen** enthält überwiegend Oelsäure und daneben Palmitinsäure (SLESSOR, J. 1859, 366).

Das Oel der **Para-Nüsse** (*Bertholletia excelsior*) besteht aus den Glyceriden der Stearinsäure, Palmitinsäure und Oelsäure (CALDWELL, A. 98, 120).

Das Oel von *Brindonia indica* hält Stearinsäure und Oelsäure(?) (BOUIS, d'O. J. 1857, 356).

Die **Cacaobutter** besteht vorwiegend aus Stearinsäureglycerid und hält daneben Palmitin- und Oelsäureglycerid (GÖSSMANN, SPECHT, A. 90, 126). Die Cacaosamen (Samen von *Theobroma Cacao* — Centralamerika) haben 34—56% Fett, daraus wird Schokolade bereitet.

Das **Cocosnussfett** wird durch Pressen der Fruchtkerne der Cocospalme (*Coccoloba* — Indien) gewonnen. Es hält an flüchtigen Säuren: Capronsäure $C_6H_{12}O_2$, Caprinsäure $C_8H_{16}O_2$ (FEHLING, A. 53, 390), Caprinsäure (GOERGEY, A. 66, 290) und eine dritte Säure, $\frac{2}{3}$ % von der ersten Säure, $\frac{1}{3}$ % von der zweiten und $3\frac{1}{3}$ % von der letzteren (OUDEMANS, J. 1863, 311); — an nicht flüchtigen Säuren: wesentlich Laurinsäure (OUDEMANS, J. 1864, 322), neben wenig Myristin- und Palmitinsäure (GOERGEY; BIZIO, J. 1864, 340). Cocosnüsse halten 67,9% Fett (NALLENO, B. 5, 731).

Das Fett der Früchte von *Cylicodaphne sebifera* (Java) hält 14% Elain und 86% Laurostearin.

Das **Craböl** aus den Samen von *Hylocarpus carapa* gewonnen, hält Palmöl und Glycerid (WONFOR, J. 1870, 862).

Das **Crotonöl**, aus den Samen von *Croton Tiglium* gewonnen, hält die Glyceride der flüchtigen Säuren: Ameisensäure, Essigsäure, Isobuttersäure, Isovaleriansäure, Terebinsäure und einer Säure $C_7H_{12}O_2$ (?) (GEUTHER, FRÖHLICH, Z. 1870, 26 und 549; SCHMIDT, A. 191, 94), — und der nichtflüchtigen Säuren: Stearinsäure, Palmitinsäure, Myristinsäure und Oelsäure (SCHLIPPE, A. 105, 9). — Das Crotonöl, innerlich genommen, wirkt heftig purgirend.

Das Fett des **Dikabrotos** (Früchte von *Mangifera Gabonensis* Aubry — Gabon) steht zur Hälfte aus Myristinglycerid und hält daneben Laurinsäure (OUDEMANS, J. 1864, 322). — Gewöhnlich wird als Dikafett das Fett der Samen von *Irvingia Barbadensis* (Gabon) bezeichnet. Die Samen selbst dienen, wie Cacaobohnen, zur Darstellung einer chokoladenartigen Masse.

Öl aus den Samen von *Arachis Hypogaea* (in den Tropenländern). Die alten 43—50% eines Oeles, das aus den Glycerinverbindungen der Arachinsäure (SMANN, A. 89, 1) und Hypogätsäure (GÖSSMANN, SCHEVEN, A. 94, 230) bestehend als Speiseöl, Brennöl, zur Seifenfabrikation.

Ölfett. Weiße Kartoffeln haben 0,065—0,082% Fett (EICHHORN, J. 1852, 521), und Myristinsäure enthaltend.

Ölkörnerfett (aus dem Samen von *Menispermum Cocculus*) hält Oelsäure und, auch Palmitinsäure (?) (FRANCIS, A. 42, 254; CROWDER, J. 1852, 520).

Ölfett wird durch Auspressen und Auskochen der Früchte von *Laurus nobilis* hält Laurinsäure $C_{12}H_{24}O_2$ (MARSSON, A. 41, 329; GROBOURDI, J. 1851, 562).

Öltalg, von einer in Mozambique wachsenden Pflanze, hält Olein und Palmitin. BOVIS, J. 1855, 520).

Der **Maïssamen** löst sich vollkommen in Alkalicarbonaten, dabei eine l. Zusammensetzung: C=79,72; H=11,5% (FRESSENIUS, A. 45, 127).

Öl wird durch Pressen von süßen oder bitteren Mandeln gewonnen. Erstere grössere Ausbeute an Oel (über 50%), welches fast nur aus Triolein besteht.

Öle. Die Samen von *M. oleifera* Sam. sind sehr ölfreich. Das Oel — wird auf Martinique und Guadeloupe gewonnen. Es enthält Glyceride der Oelsäure und Palmitinsäure (?) (VÖLCKER, A. 64, 342). — Im Oele von

era fand WALTER, (A. 60, 271) Behensäure, Stearinsäure und Palmitinsäure.

von *Myristica*-Arten. Muskatbutter wird durch Pressen der Muskatnüsse (*M. moschata*) gewonnen (Banda-Inseln). Sie enthält flüchtige Bestandtheile

flüchtige Fette, die nur zum Theil verseifbar sind. Das verseifbare Fett besteht aus Myristin (PLAYFAIR, A. 37, 152).

Fett von *M. Otopa* (Neu-Granada) hält Myristin, Olein und indifferentes (COACHEA, A. 91, 369).

Ölfett von *M. officinalis* (Brasilien) wird, wie Muskatbutter, in der Medicin

erie verwendet. Die Zusammensetzung dürfte eine ähnliche sein. PECKOLT 7) will aus Bicuhiba-Fett eine besondere Bicuhibinsäure isolirt haben.

Öl (Baumöl) wird aus den Früchten von *Olea europaea* gewonnen. Das durch

ng zuerst erhaltene, reinere Produkt heisst Provencer-Oel (Jungfernöl); das

ukt, durch heisse Pressung und durch Auskochen der Oliven bereitet, heisst

ist chlorophyllhaltig und daher grün gefärbt. Olivenöl besteht aus den Glyceriden der Oelsäure, Palmitinsäure und vielleicht Arachinsäure (HEINTZ J. 1857, 353).

l wird aus den Früchten von *Elaeis guineensis* (Westküste von Afrika) be-

enthält Oelsäure, Palmitinsäure, theils frei, theils an Glycerin gebunden

LOUDET, A. 29, 42). — Aus den Samen der Früchte von *Elaeis guineensis* wird

Öl bereitet. Dasselbe enthält 26,6% Triolein, — 33% Tristearin, Tripal-

myristin, — 40,4% Trilaurin, Tricaprin, Tricaprylin, Tricaproin. (OUDEMANS,

).

Öltalg aus den *Fabae pichurim majores* (Samen von *Nectandra Puchury* — Brasilien) hält Laurinsäureglycerid (STHAMER, A. 53, 390). Die Samen

Parfümerie und wurden früher in der Medicin, als Surrogat der Muskat-

zt.

Öl, aus den Samen des ostindischen Copalbaumes (*Vateria indica*) be-

reie Fettsäuren: 75% Palmitinsäure und 25% Oelsäure (DAL SIE, J. 1877, 954).

(Raps, Winterraps) wird aus den Samen von *Brassica Napus* bereitet; —

ris D.C. liefert den Sommerraps und daraus das Colzaöl; — Br. Rapa L.

übrenöl. Br. campestris ist am ölfreichsten (die Samen liefern bis zu 40% Fett). Die Zusammensetzung der Oele aus Brassica-Arten stimmt überein mit dem der Senfsamen.

Öl (Castoröl). Die Samen von *Ricinus communis* halten 40—45% Oel. Glyceriden der Stearinsäure und Ricinolsäure $C_{18}H_{34}O_2$ besteht (SAALMÜLLER, SVANBERG, KOLMODIN, J. 1847, 564). Bei der trocknen Destillation von

itweicht Akrolein, es destillirt Oenanthol über, und im Rückstande bleibt Pyro-

aus den Samen von *Cannabis sativa* bereitet, trocknet schnell.

ohnöl wird aus d. Mohnsamen (*Papaver somniferum*) dargestellt. Gewöhnlich an die Samen von *P. nigrum* D. C., doch giebt *P. album* D. C. ein feineres Oel, welches etwa 50% Spec. Gew. = 0,9270 bei 15° (CLOËZ). Hält Leinölsäure (OUDERMANS, J. 1863, 333; vergl. dagegen MULDER, J. 1865, 323).

ohnöl wird durch Pressen der von ihrer äußeren Schale befreiten Nüsse (*Juglans regia*) dargestellt. Das kalt gepresste Oel ist kaum gefärbt und wohlgeschmeckend. Es dient in der Malerei. Es enthält Leinölsäure, Myristin- und Laurinsäure (MULDER, J. 1865, 323).

Die Oele trocknen ebenfalls ziemlich rasch ein: Sesamöl, Oel aus den Samen von *Sesamum orientale*, Sonnenblumenöl, Oel aus *Pinus sylvestris*, vgl. CLOËZ,

soche Fette. Bestandtheile: HEINTZ, J. *pr.* 66, 17. Elementarzusammensetzung: SCHULZE, REINECKE, A. 142, 191.

| Hammel | Ochse | Schwein | Hund | Katze | Pferd | Mensch | Butter |
|--------|-------|---------|------|-------|-------|--------|--------|
| 76,6 | 76,5 | 76,5 | 76,6 | 76,6 | 77,1 | 76,6 | 75,6 |
| 12,0 | 11,9 | 11,9 | 12,0 | 11,9 | 11,7 | 11,9 | 11,9 |

axin ist das Fett einer mexikanischen Coccus-Art (*Coccus axin*) und besteht aus Glyceriden der Laurinsäure und Axinsäure $C_{18}H_{36}O_2$ (HOPPE, J. 1860, 324).

besteht aus den Glyceriden der nicht flüchtigen Säuren: Myristinsäure, Stearinsäure und wenig Arachinsäure (HEINTZ) und der flüchtigen Säuren: Buttersäure, Capronsäure, Caprylsäure und Caprinsäure (LERCH, A. 49, 212). Hält etwa 88% in Wasser unlösliche Fettsäuren (HEHNER, *Fr.* 16, 145; FLEISCHER, *Fr.* 17, 287) und 14% mit Wasserdämpfen flüchtige Fettsäuren (REICHERT, *Fr.* 17, 287) (Nachweis fremder Fette in der Butter).

aridenfett. *Darstellung.* Durch Ausziehen der Canthariden mit Aether. — Hält Palmitinsäure und Oelsäure an Glycerin gebunden (GÖSSMANN, A. 86, 317; HEINTZ, A. 57, 34).

hält Palmitinsäure- und Oelsäureglycerid und etwas Cholesterin (GOBLEY, A. 1860, 324). Der Farbstoff scheint mit dem Farbstoff des Blutes verwandt zu sein.

entenfett besteht aus 21% Palmitin und 79% Olein (FILHOL, JOLY, J. 1860, 324).

fett hält Glyceride der Stearinsäure, Palmitinsäure, Oelsäure und derselben Säuren wie in der Kuhbutter (GOTTLIEB, A. 57, 34).

elfett besteht wesentlich aus Stearin und, zum kleinern Theile, aus Palmitin (HEINTZ).

nwachs (Adipocire). Bildet sich beim Verwesen von Thierkörpern in feuchtem Zustande aus freien Fettsäuren: Palmitinsäure, Stearinsäure und Oelsäure (GREGORY, WETHERILL, J. 1855, 517). — Nach EBERT (*B.* 8, 775) besteht Leichenwachs aus Palmitinsäure und hält daneben Margarinsäure $C_{17}H_{34}O_2$ und Oxymargarinsäure $C_{17}H_{32}O_3$.

henfett hält vorwiegend Palmitin, daneben Stearin und Olein (weniger als elfett) (HEINTZ).

alg hält ebenso viel Olein wie Hammelfett. Der Gehalt an Palmitin und Stearin liegt in der Mitte zwischen jenem im Menschen- und Hammelfett (HEINTZ).

ineschmals hält Palmitin, Stearin und Olein.

tt der Seeschildkröte hält Palmitin und Olein, aber kein Stearin (LINCK, A. 1860, 324).

Leberthran. Wird aus den Lebern von Gadusarten (*Dorsch* = *G. Cellarius*, *G. Morrhua* u. a.) durch Ausschmelzen mit Dampf bereitet, am meisten in Norwegen, ferner in New-Foundland (Nordamerika) und auch in New-Schottland. Der aus frischen Lebern und in niedriger Hitze gewonnene Thran ist dunkel gefärbt und am reinsten. Durch stärkeres Erwärmen und Pressen gewinnt man einen hellen (braungelber) Thran und durch Auskochen der Rückstände mit Wasser die reinen braunen Thran.

berthran besteht zum größten Theil aus Oelsäureglycerid und daneben aus Stearinsäureglycerid. Er enthält außerdem kleine Mengen von Essigsäure, Buttersäure, Capronsäure und Spuren von Jod und meist auch von Brom (JONGH, A. 48, 362). Man kann dem Leberthran weder durch Wasser, noch durch Alkohol oder Aether Jod entziehen. Erst nach dem Verseifen kann das Jod in gewöhnlicher Weise nachgewiesen werden. — Der Leberthran trocknet an der Luft leicht ein.

ischthran durch Auslassen des Wallfischspecks (von *Balaena mysticetus*) besteht aus Glyceriden der Oelsäure, Palmitinsäure und Valeriansäure.

Der Robbenthran, durch Auslassen des Specks der Robben bereitet (New-Fo land), dient meist als Brennöl.

Delphinthran von *Delphinus globiceps*, hält Wallrathfett und die Glyceride Oelsäure, Palmitinsäure und Valeriansäure (CHEVREUL). — Der Thran von *Delphocaena* (Meerschwein) hält ebenfalls Oelsäure, Palmitinsäure und Valeriansäure (CHEVREUL). Der Thran aus der Leber des Haifisches (*Squalus maximus*) scheint keine Oelsäure zu enthalten, wohl aber ziemlich viel Jod (RONALDS, J. 1852, 520).

Wallrathöl findet sich, mit dem Wallrath, in einer Höhlung des Kopfes des Potfisch (*Physeter macrocephalus*). Das direkt ausgelassene Oel scheidet an der Luft die gelösten Wallrath ab. Wallrathöl liefert beim Verseifen nur sehr wenig Glycerin. Es enthält wesentlich Physetölsäure $C_{16}H_{30}O_2$, Valeriansäure und eine kleine Menge freie, fetten Säure (HOFSTÄDTER, A. 91, 185).

Industrie der Fette.

Gewinnung der Oele. Die Samenöle werden vermittelst hydraulischer Pressen aus den zerquetschten oder gepulverten Samen dargestellt. Sehr schleimreiche Samen, wie das Oel nur langsam ab und müssen deshalb vorgewärmt werden. Das „kalt geschloßene“ Oel („Jungferföl“) ist das erste und reinste Produkt. Die Presskuchen pflegt man, mit Zusatz von etwas Wasser, zu zermahlen und nach einer Vorwärmung abermals zu pressen. Auf diese Weise wird das zweite, weniger reine, Produkt erhalten.

Durch die besten Pressen lässt sich nie alles Oel aus den Samen gewinnen. Es bleiben 6%, oft auch 10–15%, Oel in den Pressrückständen zurück. Es erscheint rationeller, die Oele auf chemischem Wege, durch Extraktion mit Schwefelkohlenstoff (oder auch Petroleumäther), zu gewinnen. Die Schwefelkohlenstofflösung wird abdestilliert und liefert unmittelbar ein viel reineres Oel, da der Schwefelkohlenstoff harzige und schmelzbare Substanzen nicht aufnimmt. Die extrahierten Rückstände werden durch Erwärmen mit Schwefelkohlenstoff befreit und dienen zur Viehfütterung. Natürlich müssen die Rückstände vorher gehörig zerkleinert werden. Je trockener dieselben sind, um so leichter erfolgt die Extraktion. Die Ausbeute an Oel ist die theoretische.

Raffinieren der Oele. Die (namentlich durch Pressen bereiteten) Oele enthalten stets Farbstoffe, schleimige Substanzen und Albuminate, beigemischt, deren Gegenwart sehr störend ist, wenn die Oele zum Brennen dienen sollen. Für gewöhnlich gewaschen die Oele mit einer kleinen Menge Vitriolöl (etwa 1%) zu schütteln, um die Unreinigkeiten niederzuschlagen. Das Oel wird dann gewaschen (unter Zusatz von Kalk oder Soda) und nöthigenfalls filtrirt.

Beim Raffinieren mit Vitriolöl kann es geschehen, dass die Schwefelsäure mit dem Oele verbindet und dann im gewaschenen Oele zurückbleibt. Ein solches Oel ist neutral, aber durch Wärme und Feuchtigkeit tritt eine Zerlegung ein: die Schwefelsäure wird frei und greift dann Metalle an. Besonders in Schmierölen ist die Gegenwart gebundener Schwefelsäure sehr gefährlich. Es ist deshalb vorgeschlagen worden, anstatt der freien Schwefelsäure, ein Gemenge von Kaliumdichromat und Schwefelsäure oder eine Chlorzinklösung anzuwenden. Auch durch partielle Verseifung mit Alkalien soll die Unreinigkeiten aus rohem Oele leicht entfernen lassen.

Bleichen der Oele. Die meisten Oele bleichen beim Stehen am Lichte und an der Luft. Da eine solche Bleichung nur langsam verläuft, so zieht man es vor, dieselben (z. B. Palmöl) kurze Zeit auf 240° zu erhitzen, oder man behandelt sie mit chemischen Mitteln (Braunstein und Salzsäure, $K_2Cr_2O_7$ und HCl u. s. w.).

Talg wird durch einfaches Ausschmelzen gewonnen. Da sich hierbei stets ein sehr erträglicher Geruch verbreitet, so nimmt man das Ausschmelzen in geschlossenen Gefäßen vor und leitet die entweichenden Gase in eine Feuerung. Man operirt über freiem Feuer oder wendet gespannten Dampf an. Das Reinigen des Talges — die Läuterung — erfolgt durch Umschmelzen in Wasser. Wäscht man Talg mit heißer Sodalösung, wird ihm fast aller Geruch benommen (weil die freien Fettsäuren dadurch abgespült werden). Derselbe kann dann als Speisefett (Kunstbutter) benutzt werden.

Stearinfabrikation. Zur Darstellung von Kerzen sind nur Substanzen mit einem genügend hohem Schmelzpunkt geeignet. Aus leicht schmelzbaren Fetten werden durch Verseifung feste Fettsäuren (besonders Stearinsäuren und auch Palmitinsäuren) gewonnen. Je stearinreicher ein Fett ist (z. B. Hammeltalg) oder je weniger es Oelsäure enthält, um so brauchbarer ist es für die Darstellung von Stearinsäure. Die am allge-
meinsten angewandten Materialien sind Talg und Palmöl. Auch die Sheabutter ist ein empfehlenswerther Rohstoff.

Die Zerlegung der Fette geschieht meist nach 2 Methoden: 1) durch Verseifung mit Kalk unter Hochdruck und 2) durch Verseifen mit Schwefelsäure. Das erste Ver-

eine schönere Waare, verlangt aber einen reineren Rohstoff. Zur Verseifung mit Schwefelsäure können auch unreine Fette verwendet werden.

1) *Verseifen mit Kalk.* Das Fett wird mit 2—4% Kalk (als Kalkmilch) in geschlossenen Cylindern durch eingeleiteten Dampf auf etwa 172° erhitzt. Dadurch erfolgt Verseifung des Fettes wesentlich durch Wasser: es werden freie Fettsäuren und nur fettsaurer Kalk gebildet, den man durch Schwefelsäure zerlegt.

Die freien Fettsäuren werden zunächst einer Waschung mit warmer verdünnter Schwefelsäure und dann mit Wasser unterworfen. Hierauf bringt man sie in flachen Formen zum Erstarren und presst sie in vertikalen, hydraulischen Pressen, bei gleicher Temperatur. Darauf folgt das Pressen in horizontalen, erwärmten Pressen. Presskuchen werden durch Abschaben gereinigt, in saurehaltigem Wasser und dann dem Wasser umgeschmolzen.

2) *Verseifen mit Schwefelsäure.* Das Fett wird mit 6—10% Schwefelsäure 10—115° erhitzt und dann mit Wasser gekocht, um die gebildeten Sulfonsäuren zu trennen. Die abgeschiedenen Fettsäuren entwässert man und destillirt sie mit überhitztem Wasserdampf. Anfangs gehen feste Säuren über, welche direkt zum Kerzenmachen tauglich sind, später folgen breiige Gemenge, die man durch Pressen trennt.

Die Stearinsäure erstarrt nach dem Schmelzen großblättrig. Um diesen Mangel beim Gießen der Kerzen zu vermeiden, mischt man dem Stearin meist Paraffin bei. Hierauf selbst erfolgt in continuirlich wirkenden Maschinen. Auch das gleichmäßige Ziehen und Bürsten der Kerzen wird durch Maschinen bewirkt. Ein kurzes Ausbleichen der Kerzen an Licht und Luft genügt, um sie vollends zu bleichen. — Die Dochte werden vorher mit Phosphorsalz ($Na.NH_4.HPO_4$) getränkt. Dadurch schmilzt die Dochte leichter zusammen und fällt dann beim Abbrennen des zur Seite gebogenen Dochtes leicht ab. Die Darstellung der Talgkerzen im Großen geschieht wie bei Stearinkerzen. Im Kleinbetriebe wird aber noch vielfach das „Ziehen“ angewendet, der Docht wird wiederholt in geschmolzenen Talg getaucht. — Die bei der Stearinfabrikation als Nebenprodukt erhaltene Oelsäure wird zum größten Theile auf Seife verarbeitet. Das Wachs eignet sich, seiner Klebrigkeit wegen, nicht zum Gießen. Man pflegt bunte Wachskerzen durch „Angießen“ herzustellen, d. h. die Dochte werden mit Farbe getränkt und dann abwechselnd von oben und unten mit Wachs übergossen. Schließlich werden sie mittelst eines Rollbrettes glatt gerollt. — Die dicken Altarkerzen werden ebenfalls mit dem Rollbrett hergestellt. — Die dünnen Wachsstöcke erzeugt man durch Hindurchziehen des Dochtes durch geschmolzenes Wachs und dann durch ein Sieb. Dieses Hindurchziehen wird mehrere Male wiederholt.

Glycerin. Bei der Verseifung der Fette durch Schwefelsäure wird ein Theil des Fettes zersetzt, während der Rest in stark gefärbtem, schwer zu reinigendem Zustande bleibt. Für die Darstellung von Glycerin ist es daher vortheilhafter, die Fette durch überhitzten Wasserdampf, unter Zusatz von Kalk, zu zerlegen. Der gelöste Kalk fällt durch CO_2 gefällt und die Lösung durch Thierkohle entfärbt. Das Eindampfen des wässrigen Glycerins geschieht erst in offenen Gefäßen, dann aber im Vacuumapparat, um Verluste durch Verflüchtigung zu vermeiden. Eine völlige Reinigung des Glycerins ist nur durch eine Destillation, welche durch überhitzten Wasserdampf ausgeführt wird.

Seife. Die Alkalisalze der Fettsäuren mit höherem Kohlenstoffgehalt (Palmitinsäure, Stearinsäure, Oelsäure) werden als „Seifen“ bezeichnet. Sie haben die Eigenschaft, durch Erhitzen eine theilweise Zersetzung in freies Alkali und ein saures Salz zu erleiden. Freies Alkali wirkt lösend auf fettartige Körper und entfernt dadurch anhaftende Unreinheiten, welche dann durch das saure Alkalisalz (den Schaum) eingehüllt werden. So erklärt sich die Wirkung der Seife beim Waschen. Es ist klar, dass jedes Salz, welches in ähnlicher Weise durch Wasser zerlegt wird, bis zu einem gewissen Grade die Seife ersetzen kann (z. B. Wasserglas). Hierher gehört auch die Wirkung alkalisch reagirenden Soda oder der Potasche beim Waschen. — Die kein freies Alkali enthaltende Seife zieht keine Kohlensäure aus der Luft an; infolge ihres Verfalls zu Wasser ist die Seife eine fortwährende Quelle von freiem Alkali. — Nach Berzelius (J. 1873, 1060) zieht kaltes Wasser aus Talgkernseife zunächst die Salze der weichen Fettsäuren und dann jene der festen Fettsäuren aus. Die fettsauren Erden sind im Wasser unlöslich. Deshalb kann zum Waschen kein hartes Wasser benutzt werden, weil die Kalk- und Magnesiasalze des Wassers mit der Seife sofort fettsaure Erden oder Magnesium unlöslich niederschlagen.

Die Seifen werden vorzugsweise mit Natron bereitet; die Kaliseifen sind weich und besser leichter löslich als die Natronseifen. Versetzt man die Lösung einer Kaliseife mit Kochsalz, so tritt sofort Umsetzung in Natronseife und Chlorkalium ein. In kaltem Wasser lösen sich die Seifen unzersetzt.

Das Rohmaterial für die Seifenfabrikation bilden Talg, Palmöl, Cocosöl, Ba und die in großer Menge als Nebenprodukt gewonnene Ölsäure der Stearinfabri Natronseife mit 20—25% Wasser heißt Kernseife. Seifen mit größerem Wassergehalt (bis zu 60 und 70%) nennt man gefüllte Seifen.

Die Talgkernseife ist als die beste Seife zu bezeichnen, weil sie sich leicht constanter Zusammensetzung und rein erhalten lässt. Man stellt sie dar durch Kochen von Talg mit Natronlauge. Nach erfolgter Zerlegung des Fettes giebt man Kochsalz hinzu und bewirkt dadurch das „Aussalzen“ der Seife, d. h. die Trennung der Seife von der Lauge (Unterlauge). Die glycerinhaltige Unterlauge wird abgelassen und die Seife nach dem Zusatz von frischer Lauge eingedampft d. h. „auf den Kern gesotten“. Die heiße Seifenmasse kommt dann in viereckige, zerlegbare Holzkästen, in welchen sie langsam erstarrt. Vorher ist der Seife Eisenoxyd oder Braunstein zugesetzt worden, um die Seife zu marmorieren. Der Zweck des Marmorirens war, dem Käufer eine Garantie für die Zusammensetzung der Seife zu liefern, insofern bei grossem Wassergehalt die Seife das Marmorieren nicht gelingt. Durch Zusatz von Cocosöl und auch von Palmöl zum Talg gelingt es aber doch eine große Menge Wasser in die Seife einzuführen. Die erstarrten Seifenblöcke werden durch starken Messingdraht in Stücke (Riegel) zerschnitten.

In Marseille stellt man Natronseife durch Kochen von geringen Sorten Baumöl, dem etwas Mohnöl u. s. w. zugesetzt wird, dar. Die freie Ölsäure der Stearinfabrikation kann schon durch Soda in Seife übergeführt werden. Zur Darstellung von medicinischer Seife (*Sapo medicatus*) werden 1000 Thle. Provenceröl mit 600 Thln. Natronlauge (spec. Gew. = 1,333) und 300 Thln. destillirtem Wasser so lange auf dem Wasserbade erhitzt, bis ein homogener, durchsichtiger Seifenleim entsteht. Dann versetzt man mit 2500 Thln. heissem, destillirtem Wasser, versetzt mit einer filtrirten Lösung von 300 Thln. NaCl in 900 Thln. Wasser und kocht unter Umrühren über freiem Feuer, bis eine Abscheidung der Säure erfolgt. Nach dem Erkalten hebt man die Seife ab, spült sie mit Wasser ab, presst sie und trocknet bei gelinder Wärme.

Harzseife. Colophonium und Fichtenharz verbinden sich leicht mit Alkalien und zerlegen sogar die Alkalicarbonate. Die erhaltenen Seifen sind aber weich. Man stellt deshalb nicht reine Harzseifen dar, sondern versetzt Talg- oder Palmölseife mit Harz.

Die Schmierseife ist eine sehr unreine Seife, gebildet durch Kochen von (trocknenden) Ölen (Hanf-, Rüb-, Leinöl...) mit Kalilauge. Ein Aussalzen kann nicht angewendet werden, und es bleibt daher in der durch Kochen eingedickten Seife Glycerin sowie das überschüssige Kali zurück.

Transparente Seifen werden durch Auflösen trockner Talgseife in Alkohol dargestellt. Die nöthigenfalls durch Abdestilliren concentrirte Lösung lässt man gut absetzen und bringt sie in Formen zum Erstarren, nachdem man vorher die erforderlichen Riechstoffe, in Alkohol gelöst, zugesetzt hat. Die frisch bereitete Transparentseife ist undurchsichtig; erst wenn nach einiger Zeit aller Alkohol verflüchtigt ist, wird die Seife durchsichtig.

Die Toilettenseifen werden aus fertiger, guter Natronseife bereitet, oder man stellt sie auf kaltem Wege dar. Im ersteren Falle wird die Seife mit wenig (parfümirtem) Wasser geschmolzen, dann die Farbe und zuletzt der Riechstoff zugesetzt. Die erkaltete Seife wird zerschnitten und in Formen gepresst. Um nicht an Riechstoffen zu verlieren, pflegt man die Seife zu zerkleinern (hobeln) und kalt mit den Riechstoffen zu vermengen. Die parfümirte Seife wird geformt und gepresst. Bei der Verseifung auf „kaltem Wege“ mischt man geschmolzenen Talg mit Natronlauge, lässt das Gemenge einige Zeit in der Wärme stehen, lässt einander einwirken und mischt dann Farb- und Riechstoffe hinzu. Die Seife kommt hierauf in die Kühlformen. Sie enthält leicht freies Alkali, sowie unverseiftes Fett.

Außer den fettsauren Alkalien finden auch andere fettsaure Salze eine ausgedehnte Anwendung in der Technik: die fettsaure Thonerde zum Wasserdichtmachen von Geweben — das fettsaure (ölsaure) Blei als Pflaster in der Medicin.

Analyse der Seifen: Bestimmung des Wassers, des fettsauren Alkalis, des freien Alkalis, des unverseiften Fettes, des Glycerins. LÖWE, *Fr.* 19, 112.

Kunstbutter. Talg wird, unter Zusatz von Wasser und etwas Potasche, geschmolzen und das colirte Fett gepresst. Das abgepresste, leicht schmelzbare (bei 20—22°) Produkt heißt Oleomargarin. Man mengt es mit Wasser, Milch und Kuheutern und schmilcht es in Butterfässern. Die erhaltene Butter wird gefärbt und nöthigenfalls parfümirt. Der Pressrückstand wird als Stearin an Stearinfabriken verkauft.

Wachsarten.

Bienenwachs. Besteht aus wechselnden Mengen von Cerotinsäure (in Alkohol löslich) und palmitinsäurem Myricyl (in Alkohol unlöslich). Zum Brennen dient sich nur ein wenig gefärbtes Wachs. Das rohe Wachs wird deshalb gebleicht.

unächst durch Umschmelzen in Wasser reinigt und dann zu dünnen Blättern

Diese werden, mit Wasser übergossen, der Sonne ausgesetzt. Dadurch ent-
h nur die äußeren Schichten des Wachses. Man muss deshalb die Masse um-
, wieder bündern und auf's neue dem Lichte aussetzen. Eine solche Natur-
ht nur langsam vorwärts; sie soll bedeutend beschleunigt werden, wenn das
rher mit Terpentinöl zusammengeschmolzen wird. Eine Bleichung durch Chlor
ausführbar, weil Chlor auf das Wachs zersetzend (substituierend) einwirkt. Sie
er durch Thierkohle. — Spec. Gew. des Wachses = 0,965—0,969. Schmelzp.:
Eine gewöhnliche Verfälschung des Bienenwachses ist mit Paraffin oder Ceresin
(oder Ozokerit). Die Gegenwart von Paraffin kann leicht durch rauchende Schwefel-
hgewiesen werden, welche in der Wärme das Wachs verkohlt, auf Paraffin
t einwirkt (LANDOLT, J. 1861, 876).

Bienenwachs. Das vegetabilische Wachs findet sich meist in Form eines Ueber-
der Oberhaut der Stengel, Blätter oder Früchte. Es entsteht in der Membran
rminzellen, und zwar hauptsächlich in der Cuticula und den Cuticularschichten.
itliche Pflanzenwachs besteht, wie das Bienenwachs, aus zusammengesetzten
nwerthiger Alkohole. Da aber häufig feste Pflanzenfette ebenfalls als „Wachs“
werden (z. B. Myricawachs), so ist leicht zu begreifen, dass es auch Wachs-
t, die aus Fettsäureglyceriden bestehen.

Cubawachs. Findet sich auf der Oberfläche der Blätter der Carnaubapalme
(C. cerifera (Brasilien) und wird durch einfaches Schütteln derselben gewonnen.
m gleichen Zwecken wie das Bienenwachs. Hält an Säuren gebundenen Myricyl-
 $C_{11}H_{23}O$, einen bei 78° schmelzenden Körper und einen bei 105° schmelzenden
er aus Aether in kleinen Klümpchen krystallisirt (STORY-MASKELYNE, J. 1869,
KURLING, A. 183, 344).

chinesische Insektenwachs stammt von einem andern Insekt als die Biene.
: fast aus reinem Cerotinsäurecerylester $C_{27}H_{54}.C_{27}H_{54}O_2$ (BRODIE, A. 67, 199).
Wachs von *Ficus gummiflua* (in Java als Beleuchtungsmaterial dienend) be-
ntlich aus einem in kaltem Aether leicht löslichen Bestandtheil $C_{18}H_{36}O$ und
,) des darin schwer löslichen Isocerylalkohols $C_{27}H_{54}O$. Beide Körper verhalten
olartig, entwickeln mit PCl_5 Salzsäure und geben mit Chloracetyl Acetate. Bei
en Destillation des Wachses gehen flüssige Verbindungen und eine krystallisirte,
ge Substanz $C_6H_{12}O$ über, (KESSEL, B. 11, 2112).

isches Wachs wird durch Pressen der Samen von *Rhus succedanea* bereitet.
ein billiges Surrogat des Bienenwachses. Hält Palmitinsäure und Glycerin
, A. 43, 343).

awachs (Myrthenwachs) wird durch Auskochen der Beeren von *Myrica*
iordamerika) mit Wasser bereitet. Auch andre Myricaarten (*M. caracasana*
nada; *M. quecifolia* ... — am Cap) dienen zur Darstellung von Myrthenwachs.
ng wie Bienenwachs, ist aber weniger dehnbar und weniger klebend. — Schmelzp.:
- $\frac{1}{2}$ des Wachses lösen sich in siedendem Alkohol und bestehen aus Palmitin-
wenig Laurinsäure. Das in Alkohol unlösliche Fünftel besteht aus palmitin-
ycerin (MOORE, J. 1862, 506).

zwachs. Bildet sich auf der Samenkapsel des Mohns, nachdem die Blumen-
gefallen sind. Die Lösung des Opiumwachses in Chloroform scheidet bei $+10^\circ$
äurecerylester ab, und das Filtrat davon giebt beim Abkühlen auf -10°
von Palmitinsäurecerylester $C_{27}H_{54}.C_{16}H_{32}O_2$ (HESSE, B. 3, 637).

XXXII. Vieratomige Alkohole $C_nH_{2n+2}O_4$.

ohlensäureester $C(OC_2H_5)_4$. S. Kohlensäureester.

alkohol $C_4H_{10}O_4 = C_2H_5(OH)_2$.

alacetal (Aethinteträthyläther) $C_{10}H_{22}O_4 = CH(OC_2H_5)_2.CH(OC_2H_5)_2$. Bil-
s Dichloracetal (S. 240) und Natriumalkoholat (PINNER, B. 5, 151). — Flüssig.
 30° . Unlöslich in Wasser.

ndichlordiacetin $C_6H_8Cl_2O_4 = C_2H_5Cl_2(C_2H_5O)_2$. *Bildung.* Aus Acetylen und
Chlor $C_2H_5O_2Cl$ (PRUDHOMME, Z. 1870, 379). — Flüssig: Siedep.: 120° bei

t (Erythroglucin, Phycit) $C_4H_{10}O_4 = CH_2(OH).CH(OH).CH(OH).CH_2(OH)$.

Vorkommen. In einer Alge (*Protococcus vulgaris*) (LAMY, *A. ch.* [3] 35, 138; — **Bildung.** Beim Kochen von Erythrin (das in mehreren Flechten vorkommt) mit β -Erythrin mit Baryt oder Kalk (STENHOUSE *A.* 68, 78). — **Darstellung.** Man kocht die Flechten (*Rocella tinctoria* und *Rocella fuciformis*) kalt mit verdünnter Kalkmilch und fällt mit Salzsäure Erythrin. Der gallertartige Niederschlag wird gut gewaschen und Stunden lang mit Kalkmilch gekocht. Man filtrirt, fällt den gelösten Kalk mit CO_2 aus, und zum Syrup ein, den man hierauf mit Sand vermischt. Durch Aether wird dem Rückstand Orcin entzogen. Den wässrigen Auszug des Sandes fällt man aus conc. Lösung mit Wasser, wäscht den gefällten Erythrit mit kaltem Alkohol, löst in Wasser und entfärbt mit T (HOFMANN, *B.* 7, 512). LUYNES (*A. ch.* [4] 2, 339) wendet die Flechte *Rocella tinctoria* an und bewirkt die Zerlegung mit Kalk im geschlossenen Cylinder unter Druck bei 15 Atmosphären.

Krystallisirt leicht in quadratischen Prismen, wenn man die conc. heisse, Lösung mit $\frac{1}{2}$ Vol. Alkohol versetzt. Schmilzt bei 112° (LAMY) und verflüchtigt sich in dieser Temperatur, zum Theil unzersetzt. Spec. Gew. = 1,59 (LAMY); = 1,451 (SCHERER, *B.* 12, 562). Optisch inaktiv. Schmeckt sehr süß. Löst sich sehr leicht in Wasser, in kaltem Alkohol, gar nicht in Aether. — Gährt nicht mit Hefe. Bei der durch Spaltung in Gegenwart von CaCO_3 bewirkten Gährung entstehen Bernsteinsäure und Buttersäure neben wenig Essigsäure und Capronsäure (FITZ, *B.* 10, 1890) oder Buttersäure, Essigsäure, neben wenig Ameisensäure und nur einer Spur Bernsteinsäure (FITZ, *B.* 10, 475). — Verbindet sich direkt mit Säuren. — Concentrirte Salpetersäure oxydirt Erythrit zu Oxalsäure, schwache zu Erythroglucinsäure $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_5$. Przibytek (*Z.* 12, 206) beobachtet bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure Oxalsäure und Mesoweinsäure, die Oxydation mit Chamäleonlösung oder Chromsäuregemisch nur CO_2 und Wasser liefert. — Mit HJ entsteht sekundäres Butyljodid. — Beim Schmelzen in Wasser werden Oxalsäure und Essigsäure gebildet. — Wird nicht durch Bleiessig gefällt. — Löst sich nicht in einer alkalischen Kupferoxydlösung. — Aetzkalk löst sich reichlich in Wasser, Erythrit. Die Lösung gerinnt beim Erhitzen; auf Zusatz von Alkohol fällt ein Niederschlag, Verbindung des Erythrit nieder (LUYNES). — Bei der Destillation von Erythrit mit Wasser Ameisensäure entsteht zunächst ameisenaurer Erythrit, der bei 230° in CO_2 und Ameisensäureester des Butinglykols $\text{C}_4\text{H}_8(\text{OH})_2$ zerfällt. $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_4 + \text{CH}_2\text{O} = \text{C}_4\text{H}_8(\text{OH})_2 + 2\text{H}_2\text{O}$.

Dichlorhydrin $\text{C}_4\text{H}_8\text{Cl}_2\text{O}_2$. **Bildung.** Bei 100stündigem Erhitzen von Erythrit 12–15 Thln. conc. Salzsäure auf 100° (LUYNES) oder besser auf 120 – 130° (PRZIBYTEK, *Z.* 13, 171). — Kleine Krystalle (aus Aether). Löslich in Wasser, Alkohol, Aether. Schmelzp. 124 – 125° (P.).

Tetrachlorid $\text{C}_4\text{H}_6\text{Cl}_4$. **Bildung.** Aus Erythrit und PCl_5 (HENNINGER, *B.* 10, 339). Identisch mit Butinchlorid (S. 339).

Dibromhydrin $\text{C}_4\text{H}_8\text{Br}_2\text{O}_2$. **Bildung.** Aus Erythrit und conc. HBr (CHAMPION, *Z.* 1871, 348). — Krystalle. Unlöslich in Wasser. Schmelzp. 130° .

Nitroerythrit $\text{C}_4\text{H}_6(\text{NO}_3)_4$. **Bildung.** Beim Eintragen von Erythrit in rauchende Salpetersäure. Durch Zugießen von gleich viel conc. Schwefelsäure wird die Verbindung ausgefällt (STENHOUSE, *A.* 70, 226). — Grobse Blätter (aus Aether). Unlöslich in kaltem Wasser. Schmilzt bei 61° . Detonirt durch den Schlag. Mit alkoholischem Schwefelammonium wieder Erythrit (STENHOUSE, *A.* 130, 30).

Dinitrodichlorhydrin $\text{C}_4\text{H}_6(\text{NO}_3)_2\text{Cl}_2$. **Bildung.** Das Dichlorhydrin wird mit einem Gemisch von 1 Thl. rauchender Salpetersäure und 2 Thln. conc. Schwefelsäure eingewirkt (CHAMPION). — Krystallisirt aus Alkohol. Schmelzp.: 60° .

Dinitrodibromhydrin $\text{C}_4\text{H}_6(\text{NO}_3)_2\text{Br}_2$. **Darstellung.** Wie die Chlorverbindung (CHAMPION). — Nadeln (aus Alkohol). Unlöslich in Wasser. Schmelzp.: 75° .

Erythritschwefelsäure $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_5(\text{SO}_3\text{H})_3$. **Bildung.** 1 Thl. Erythrit mit 20–30 Thln. conc. Schwefelsäure auf 60 – 70° erhitzt (HESSE, *A.* 117, 329). — Dargestellt als Säure. — $\text{Ca}_3(\text{C}_8\text{H}_{11}\text{S}_3\text{O}_{14})_2 + 6\text{H}_2\text{O}$. Zerfließliches Pulver. Etwas löslich in Alkohol. Bei 105° unter Abscheidung von Gyps. — $\text{Ba}_3(\text{C}_8\text{H}_{11}\text{S}_3\text{O}_{14})_2 + 6\text{H}_2\text{O}$. Leicht in Wasser löslich. — $\text{Pb}_3(\text{C}_8\text{H}_{11}\text{S}_3\text{O}_{14})_2 + 12\text{H}_2\text{O}$. Zäher Syrup, erstarrt beim Uebergießen mit Wasser krystallinisch. Die so gefällten Krystalle verlieren das Krystallwasser über Schwefelsäure.

Erythrittetraschwefelsäure $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{S}_4\text{O}_{16} = \text{C}_4\text{H}_6(\text{HSO}_4)_4$. **Bildung.** Aus Erythrit und Schwefelsäurechlorid $(\text{OH})\text{SO}_2\text{Cl}$ bei 0° (CLAESSON, *J. pr.* [2] 20, 7). — Dargestellt als zerfließliche, kleine Prismen. Zerfällt bei längerem Digeriren mit Wasser in Erythrit und Schwefelsäure. Die Salze sind meist leicht löslich in Wasser. — $\text{K}_4\text{C}_4\text{H}_6\text{S}_4\text{O}_{16}$. Sechseckige Tafeln. Leicht löslich in warmem Wasser, beinahe unlöslich in kaltem Wasser. — $\text{Ba}_2\text{C}_4\text{H}_6\text{S}_4\text{O}_{16} + 4\text{H}_2\text{O}$. Krystallinisch. Unlöslich in Wasser.

Die Verbindungen des Erythrits mit organischen Säuren entstehen beim Erhitzen eben mit den Säuren auf 200—250° (BERTHELOT, *Chimie organ. fondée sur la synthèse*, 2, 224).

Monostearat $C_{77}H_{144}O_2 = C_4H_9O_2(C_{18}H_{35}O_2)$. Wachsartig, unlöslich in Wasser, löslich in Aether.

Isomalkohol $C_5H_{11}O_2$.

Dichlorhydrin $C_5H_{11}Cl_2O_2 = \begin{matrix} CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot Cl \\ CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot Cl \end{matrix}$ (?). *Bildung.* Aus Diallyl (C_5H_8), unterchloriger Säure (HENBY, *B.* 7, 415). — Dicke, zähe Flüssigkeit. Spec. Gew. 1,4 bei 7°. Nicht destillierbar. Sehr wenig löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether.

XXXIII. Fünfatomige Alkohole.

Quercit $C_5H_{11}O_2$. (PRUNIER, *A. ch.* (5) 15, 1; HOMANN, *A.* 190, 282). *Vorkommen.* In Eichen (BRACONNOT; DESSAIGNES, *A.* 81, 103). — *Darstellung.* Die zerkleinerten Eichen werden mit kaltem Wasser erschöpft und der wässrige Auszug im Vacuum, bei höchstens 40°, verdunstet. Man fügt dann Bierhefe hinzu, zur Zerstörung des beigemengten Zuckers (DESSAIGNES, *J.* 1854, 628), und fällt Gerbstoffe u. s. w. durch Bleiessig aus. Das Filtrat behandelt man mit H_2S und verdunstet zur Krystallisation. Der ausgeschiedene Quercit wird aus Aether-Alkohol umkrystallisiert. Sind demselben Mineralsalze beigemengt, so muss er aus Salzsäure umkrystallisiert werden. (P.)

Monokline Prismen. (SENARMONT, *J.*, 1857, 505). Spec. Gew. = 1,5845 bei 13° (P.). Schmp.: 225° (P.). Rechtsdrehend $[\alpha]_D = +24,16^\circ$. — 100 Thle. der wässrigen Lösung enthalten bei 12° 9% und bei 20° 11% Quercit. Unlöslich in Aether, fast unlöslich in Wasser, etwas löslich in heissem Alkohol.

Spec. Gew. der wässrigen Quercitlösung bei 20° (P.).

| Thle. Quercit in 100 Thle. Lösung | Spec. Gew. | Thle. Quercit in 100 Thle. Lösung | Spec. Gew. |
|---|------------|---|------------|
| 2,0 | 1,0136 | 9,13 | 1,0436 |
| 4,8 | 1,0237 | 11,26 | 1,0488 |
| 6,41 | 1,0311 | 11,40 | 1,0543 |
| 8,09 | 1,0394 | 12,40 | 1,0558 |

Quercit verliert bei 100° langsam Wasser und geht in einen Körper $C_{11}H_{20}O_{11}$ über. Erhitzt man Quercit bei 20 mm auf etwa 240°, so zerfällt er in Wasser und ein nadeliges Sublimat $C_{11}H_{20}O_{11}$. Dasselbe schmilzt bei 228—30°, löst sich viel weniger in Wasser als Quercit, ist in Alkohol wenig löslich und unlöslich in Aether. Der bei höchstens 250° erhaltene Retortenrückstand entspricht der Formel $C_{11}H_{20}O_{11}$ und enthält eine kleine Menge Quercitan. — Erhitzt man den Quercit weiter (im Vacuum) auf 280—300°, so sublimieren Chinhydrin $C_{11}H_{10}O_4$, Chinon und Hydrochinon, und zugleich entstehen kleine Tafeln krystallisirender Körper (Schmelzp.: 101—102°), ein bei 215° schmelzender harter Körper und vielleicht Pyrogallol (P.). — Von Salpetersäure wird Quercit zu Quercitinsäure oxydirt. Beim Erhitzen mit Kali auf 225—240° bilden sich, unter Wasserstoffentwicklung, Chinon, Hydrochinon, CO_2 , Ameisensäure, Oxalsäure und vielleicht Malon- und Essigsäure (P.). — Beim Behandeln von Quercit mit Braunstein und Schwefelsäure entsteht Chinon. — Bei längerem Kochen von Quercit mit Jodwasserstoffsäure (Schmp.: 127°) werden Benzol, Phenol, Hexan, Chinon und Hydrochinon gebildet (P.). Bromwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,7) scheint bei 100° Quercitbromhydrin zu bilden. Erhitzt man das Gemenge auf 160—165°, so erhält man Phenonchinon, getrennt in Chinone $C_6H_4F_2O$ und C_6HBr_2O , Phenol u. a. — Bierhefe ist auf Quercit ohne Wirkung. In Gegenwart eines Schizomyceten und Calciumcarbonat erfolgt aber Gärung und Bildung von Buttersäure, jedoch nicht von Alkohol (FITZ, *B.* 11, 45). $K_2C_2O_4 \cdot CaSO_4 + 2H_2O$. Krystallwarzen, wenig löslich in schwachem Alkohol. Hält

bei 100° 1H₂O zurück (P.). — 2C₆H₁₁O₅.BaO + 2H₂O. Amorph, löslich in Alkohol und Wasser (D.).

Quercitan C₆H₁₀O₄. *Bildung*. Beim Verseifen von salzsaurem Quercitan C₆H₁₀O₄ mit Baryt (PRUNIER). — Nicht krystallisierbar. Löslich in Wasser und in absolutem Alkohol unlöslich in Aether.

Quercitchlorhydrine. Bei 10—12stündigem Erhitzen von Quercit mit viel überschüssiger, bei 0° gesättigter Salzsäure auf 100° entsteht keine salzsaure Quercitbindung (H.).

Monochlorhydrin C₆H₁₁ClO₄. *Bildung*. Entsteht in sehr kleiner Menge beim täglichen Erhitzen von Quercit mit conc. Salzsäure auf 100°. — Man verdunstet die Lösung bei gewöhnlicher Temperatur im Vacuum, und erhält zunächst eine Krystallisation von Quercit. Die Mutterlauge schüttelt man mit Aether und erhält beim Verdampfen denselben körnig-krystallinische Monochlorhydrin (P.). — Schmelzp.: 198—202°. Löslich in Alkohol und Aether. Zersetzt sich beim Erhitzen mit Wasser oder Alkohol.

Salzsaures Quercitan C₆H₉ClO₅. *Bildung*. Entsteht neben Quercitmonochlorhydrin. — Die wässrige Lösung, aus welcher durch Aether das Monochlorhydrin abgezogen wurde, reinigt man durch Schütteln mit Chloroform und verdampft sie dann Trockne. Den Rückstand löst man in absol. Alkohol (P.). — Zähflüssige Masse, unlöslich in absolutem Alkohol. Schmeckt sehr süß. Zerfließlich. Geht beim Behandeln mit Baryt in Quercitan über.

Trichlorhydrin C₆H₇Cl₃O₅. *Bildung*. Bei 12stündigem Erhitzen von Quercit mit conc. Salzsäure auf 120—140° (P.). — Vom Produkte destilliert man 2/3 ab, verdünnt den Rückstand mit Wasser und schüttelt mit Aether aus. — Lange, flache Nadeln. Schmelzp.: 112°.

Pentachlorhydrin C₆H₅Cl₅. *Bildung*. Beim Erhitzen des Trichlorhydrins mit Salzsäure (P.). — Lange, feine Nadeln. Schmelzp.: 102°. Löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Pentanitrat C₆H₇(NO₃)₅. *Darstellung*. Man trägt 1 Thl. Quercit allmählich in ein Gemisch von 4 Thln. höchst conc. Salpetersäure und 10 Thln. Schwefelsäure ein, giebt noch überschüssige Salpeterschwefelsäure hinzu und verdünnt nach 24 Stunden mit Wasser. Man reinigt den Niederschlag durch Lösen in Alkohol und Fällen mit Wasser (HOMANN). — Unlöslich in Wasser, löslich in Aether, leicht löslich in absolutem Alkohol. Verkohlt beim Erhitzen. Giebt beim Behandeln mit alkoholischer Natronlauge und Zinkstaub Stickstoff als Ammoniak ab.

Quercitschwefelsäure. *Bildung*. Beim Erwärmen von Quercit mit conc. Schwefelsäure im Wasserbade (SCHEIBLER, B. 5, 845). — Die freie Säure krystallisiert nicht. Salze sind firnissartig und in der Wärme beständig. Erhitzt man das Baryumsalz in Wasser im Rohr auf 120—125°, so fällt BaSO₄ aus und aus der Lösung kann ein krystallisirender Zucker (C₆H₁₄O₆?) erhalten werden, der verschieden von Quercit ist.

Monoacetat C₈H₁₄O₆ = C₆H₁₁(C₂H₃O)₂O₅. *Bildung*. Bei 12stündigem Erhitzen von 1 Thle. Quercit mit 3 Thln. Essig auf 120°. Man neutralisiert das Produkt mit Baryt und schüttelt mit Aether aus (PRUNIER). — Fest, krystallisiert schwierig.

Diacetat C₁₀H₁₆O₇ = C₆H₁₀(C₂H₃O)₂O₅. *Bildung*. Bei 10stündigem Erhitzen von 1,6 Thln. Quercit mit 1 Thle. Essigsäureanhydrid und 10—12 Thln. Essig auf 120° (HOMANN). — Harte, zerreibliche Masse, löslich in absol. Alkohol.

Triacetat C₁₂H₁₈O₈ = C₆H₉(C₂H₃O)₃O₅. *Bildung*. Beim Erhitzen von 1 Thle. Quercit mit 8—10 Thln. Essig und 1—2% Essigsäureanhydrid auf 130—140° (PRUNIER). — Amorph, von bitterem Geschmack. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether.

Tetracetat C₁₄H₂₀O₉ = C₆H₈(C₂H₃O)₄O₅. *Bildung*. Aus 1 Thle. Quercit und 2—3 Thln. Essigsäureanhydrid bei 100° (HOMANN). — Spröder Firniss. Sehr hygroskopisch.

Pentacetat C₁₆H₂₂O₁₀ = C₆H₇(C₂H₃O)₅O₅. *Bildung*. Beim Erhitzen von 1 Thle. Quercit mit 4 Thln. Essigsäureanhydrid auf 120° (HOMANN; PRUNIER). — Amorph, sehr bitter schmeckend. Wenig löslich in Wasser, mehr in Alkohol, leicht in Aether. Entkohlt beim Erhitzen im Vacuum auf 270—280° Essigsäure und hinterlässt einen Rückstand C₆H₉(C₂H₃O)₄O₅ (Quercitanmonoacetat?). — Erhitzt man Quercit mit überschüssigem Essigsäureanhydrid auf 100°, so entsteht als Hauptprodukt Quercitpentacetat. Erwärmt man es auf 60—80°, so scheint daneben Chlorhydrintetracetat C₆H₇Cl(C₂H₃O)₄ zu entstehen.

Monobutyrat C₁₀H₁₈O₆ = C₆H₁₁(C₄H₇O)₂O₅. *Bildung*. Aus Quercit und (2—3 Thln.) Buttersäure bei 100—115° (PRUNIER). — Halbfeste Masse. Löslich in Aether, wenig in Alkohol und noch weniger in Wasser.

Tributyrat $C_{11}H_{22}O_8 = C_6H_7(C_4H_7O)_3O_2$. *Bildung.* Aus Quercit und 10–15 Thln. Buttersäure bei 150–160° (PRUNIER). — Syrup; löslich in Alkohol und Aether.

Pentabutyrat $C_{23}H_{42}O_{10} = C_6H_7(C_4H_7O)_5$. *Bildung.* Aus dem Tributyrat und 30 Thln. Buttersäure bei 180° (PRUNIER). — Bitterer Syrup. Löslich in Alkohol, sehr leicht in Aether, sehr wenig in Wasser.

Distearat $C_{42}H_{80}O_7 = C_6H_{10}(C_{18}H_{35}O)_2O_5$. *Bildung.* Aus Quercit und Stearinsäure bei 300° (BERTHELOT, Chim. organ. synth. 2, 219). — Wachsartig, unlöslich in Wasser, leicht in Aether.

Pinit $C_6H_{12}O_6$. *Vorkommen.* Im Saft von Pinus lambertiana (Californien). Sammelt sich in, durch die Wirkung von Feuer gebildeten, Höhlungen am Fusse der Bäume an. (BERTHELOT, A. ch. [3] 46, 76). — *Darstellung.* Die rohe Pinitmasse wird in heissem Wasser, unter Zusatz von Thierkohle, umkrystallisirt.

Krystallisirt sehr langsam in Warzen, aus mikroskopischen, undeutlichen Krystallen bestehend. Aeusserst löslich in Wasser (Unterschied von Quercit), fast unlöslich in absol. Alkohol, etwas löslich in kochendem, gewöhnlichen Alkohol. Fast so süß wie Rohrzucker. spec. Gew. = 1,52. Rechtsdrehend. Gährt nicht. Wird von verdünnten Mineralsäuren und Alkalien nicht angegriffen. Rauchende Salzsäure ist selbst bei 100° ohne Wirkung. Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung.

$C_6H_{12}O_6 \cdot 2PbO$. Käsiges Niederschlag, der beim Versetzen von Pinitlösung mit ammoniakalischer Bleizuckerlösung entsteht.

Distearat $C_{42}H_{80}O_7 = C_6H_{10}(C_{18}H_{35}O)_2O_5$. *Bildung.* Aus Pinit und Stearinsäure bei 200–250° (BERTHELOT, Chim. organ. synth. 2, 216). — Fest.

Tetrastearat $C_{78}H_{148}O_9 = C_6H_8(C_{18}H_{35}O)_4O_5 (?)$. *Bildung.* Aus dem Distearat und Stearinsäure bei 220° (BERTHELOT). — Fest, wachsartig.

Alkohol $C_7H_{14}O_6 = C_7H_{11}(OH)_3$. *Bildung.* Das Acetat dieses Alkohols $C_7H_{11}(C_2H_3O)_3$ erhält man beim Behandeln des Tetrabromids von Diallylcarbinolacetat ($C_3H_5 \cdot CH(C_2H_3O)_2$) mit Silberacetat und Essigsäure (SAYTZEW, A. 185, 138).

Das Acetat ist ein dicker Syrup, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Nicht flüchtig. Zerfällt beim Erhitzen mit Alkohol und Salzsäure in Essigsäure und Anhydrid $C_7H_{12}O_4$. Letzteres ist syrupförmig, leicht löslich in Wasser und Alkohol, leicht in Aether. — Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung.

XXXIV. Sechsatomige Alkohole $C_6H_{14}O_6$.

Die Alkohole $C_6H_{14}O_6$ nähern sich den Zuckerarten $C_6H_{12}O_6$ und $C_{12}H_{22}O_{11}$. Ihr allgemeines Verhältniss entspricht dem des Pinit und Quercits. Es sind feste, krystallisirende, nicht flüchtige Körper, mehr oder weniger leicht in Wasser löslich. Sie sind sehr beständig und vertragen eine Hitze von 200° ohne sich zu zersetzen. Sie gähren nicht mit Hefe, reduciren keine alkalische Kupferoxydlösungen, bräunen sich nicht beim Erhitzen mit wässrigen Alkalien und werden von verdünnten Mineralsäuren nicht verändert. Es sind 4 isomere Alkohole $C_6H_{14}(OH)_6$ möglich:

1. $CH_2(OH)(CH(OH)_2)CH_2(OH)$; —
2. $C(OH)(CH_2(OH))_5$; —
3. $(OH)C(CH_2(OH))_2(CH(OH))CH(OH)CH_2(OH)$; —
4. $CH_2(OH) \cdot CH(OH) \cdot C \begin{smallmatrix} OH \\ | \\ CH(OH) \end{smallmatrix} \cdot CH(OH) \cdot CH_2(OH)$.

Mannit $CH_2(OH)(CH(OH)_2)CH_2(OH)$. *Vorkommen.* Ziemlich verbreitet im Pflanzenreich. Am meisten in der Manna, dem eingedickten Saft der Manna-Esche (Fraxinus excelsior L.), der durch Einschnitte in den Baum erhalten wird. [Die Manna, welche den Juden nach ihrer Auswanderung aus Aegypten, als Brod diente, fliesset (nach EHRENB. 2. B. Moses, 16, 14, 21, 31; 4. B. Mos. 11, V. 7). Sie enthält, nach MITSCHERLICH, einen schleimigen Stoff, aber keinen Mannit. — Die den Juden vom Himmel gefallene Manna rührt von der Mannaflechte (Sphaerothallia esculenta Nees ab Esenb.) her. Dieselbe wächst in Kleinasien, Persien, Nordafrika etc. und wird von den Winden weit fortgeführt. Bei grosser Anhäufung derselben entsteht ein Mannaregen. Die Flechte ist essbar].

Mannit findet sich im Sellerie (*Apium graveolens* L.) (PAYEN, A. 12, 60); in *alba* (MEYER, REICHE, A. 47, 234); in *Laminaria saccharina* u. a. Seegräsern (STR. A. 51, 349); in Pilzen (KNOP, SCHNEDERMANN, A. 49, 293; DÖPPING, SCHLOS A. 52, 117); in den Wurzeln von *Aconitum Napellus* (SMITH, J. 1850, 535) Blättern (ROUSSIN, J. 1851, 550) und Zweigspitzen (LUDWIG, J. 1857, 503) von *vulgaris*; in den Oliven (LUCA, J. 1861, 740; 1862, 505). *Agaricus integer* enthält der Trockensubstanz an Mannit (THÖRNER, B. 12, 1635). — Im Harn bei über Wasserzufuhr (STRAUSS, KÜLZ, Fr. 16, 135). — *Bildung*. Bei der Milchsäure des Zuckers (LIEBIG, J. 1874/78, 466), namentlich wenn man die Flüssigkeit sauer lässt (PASTEUR, J. 1857, 511). Bei der schleimigen Gährung des Zuckers, wobei Zucker 51,1 Thl. Mannit und 45,5 Thle Gummi liefern (PASTEUR, J. 1861, 728). Reduktion von invertirtem Rohrzucker (LINNEMANN, A. 123, 136), Glukose (BOUILL. Bull. 16, 38) und Levulose (KRUSEMANN, B. 9, 1465) durch Natriumamalgam. — *Darstellung*. Man kocht den getrockneten Schwamm *Agaricus integer* wiederholt mit Alkohol aus (1) — Man löst 1 Thl. Manna in $\frac{1}{2}$ Thl. Wasser, klärt mit Eiweiß und filtrirt siedend durch ein feines Sieb. Die ausgeschiedene Mannit wird abgepresst, mit kaltem Wasser angerührt, wieder abgepresst. Thln. heißem Wasser gelöst und die Lösung mit Thierkohle behandelt (RUSPINI, A. 12, 1635).

Nadeln oder rhombische Prismen (SCHABUS, J. 1854, 627). Spec. Gew. = 1,3° (PRUNIER, Bl. 28, 556); = 1,486 (SCHRÖDER, B. 12, 562). — Optisch-inaktiv schwach linksdrehend $[\alpha]_D = -0,25^\circ$. Bei Gegenwart von Borax wird Mannit stark rechtsdrehend (VIGNON, A. ch. [5] 2, 440). In einer Lösung, die in 100 Thln. 10 Thl. Mannit und 12,8 Thle. wasserfreien Borax enthält, ist $[\alpha]_D = +22\frac{1}{2}^\circ$. Bei einem Gehalt Mannit und 8% NaOH ist $[\alpha]_D = -3,4^\circ$ (MUNTZ, AUBIN, A. ch. [5] 10, 566; vgl. Bl. 29, 357). Schmelzp.: 166° (FAVRE, A. ch. [3] 11, 76), 164° KRUSEMANN, B. 1000 Thle. Wasser lösen bei 18° 15,6 Thle. und bei 23° 18,5 Thle. Mannit (BERTHELOT, A. ch. [3] 47, 301); bei 14° 13,0 Thle. (KRUSEMANN); bei $16,5^\circ$ 16,07 Thle. (W. ERLÉNMEYER, J. 1862, 480). 100 Thle. absolut. Alkohol lösen bei 14° 0,07 Thle.; Alkohol (spec. Gew. = 0,8985) bei 15° 1,2 Thle. (BERTHELOT); 100 Thle. Alkohol (spec. Gew. = 0,905) bei 14° 1,58 Thle. (KRUSEMANN). Unlöslich in Aether. Sublimirt beim längerem Schmelzen zum Theil unzersetzt. Wird bei 250° wenig verändert, geht in Mannitan $C_6H_{12}O_6$ über. — Von concentrirter Salpetersäure wird Mannit in Zucker übergeführt. Oxalsäure (BACKHAUS, J. 1860, 522) und Traubensäure (CARLET, J. 1861, 3) geföhrt. Mit Salpeterschwefelsäure entsteht Nitromannit. — Platinmohr oxydirt Mannit in Wasser gelösten Mannit zu Mannitsäure $C_6H_{12}O_7$. Daneben entsteht Mannitose $C_6H_{12}O_6$. Giebt beim Behandeln mit Braunstein und Schwefelsäure Ameisensäure und Mannit (BACKHAUS). — Bei der Elektrolyse von, mit verd. H_2SO_4 angesäuertem, Mannit entstehen Ameisensäure, Oxalsäure, eine syrupförmige, unbeständige, zweibasische Säure Trioxymethylen $C_3H_6O_3$ und polymeres Trioxymethylen (identisch mit Mannitose?) (A. ch. [5] 17, 316). — Beim Schmelzen mit Aetzkali werden dieselben Produkte (Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Oxalsäure, Aceton etc.) wie aus Rohrzucker (GOTTLIEB, A. 52, 122). — Bei der Einwirkung von PCl_5 entsteht das nur mit Wasser dampfen flüchtige Mannitotetrachlorhexin $C_6H_6Cl_6$. Es ist flüssig und schon beim Kochen reducirt. $C_6H_{14}O_6 + 6PCl_5 = C_6H_6Cl_6 + 8HCl + 6POCl_3$ (B. 12, 1273). Mit PJ_2 wird Jodmethylen CH_2J_2 gebildet (BUTLEROW, A. 111, 2). Kochen mit Jodwasserstoffsäure erhält man sekundäres Hexyljodür (WANKLYN MEYER, A. 125, 253). — Reducirt nicht alkalische Kupferlösung. Reducirt, selbst hitze nicht, die Lösungen von $HgCl_2$, $Hg_2(NO_3)_2$, $AgNO_3$, $AuCl_3$; reducirt aber Silberacetat (HIRZEL, A. 131, 54). — Verbindet sich mit Basen (namentlich mit Ammoniak) und Säuren. Verhindert die Fällung von Eisenoxyd etc. durch Alkalien (H. R. 12, 1635).

Mannit wird von Hefe nicht in Gährung versetzt. Mit faulem Käse und $CaCO_3$ in Berührung, werden aber CO_2 , Wasserstoff, Milchsäure und viel Alkohol gebildet (BERTHELOT, J. 1856, 664). Bei der Gährung durch faulende Testikel oder durch *Schizomyceten* entsteht eine Zuckerart ($C_6H_{12}O_6$?), welche der Alkoholgährung (durch Hefe) unterliegt (BERTHELOT). — Bei der Gährung durch *Schizomyceten*, in Gegenwart von wenig Ammoniaksulfat, Phosphaten etc., treten Alkohol, Normalbutylalkohol (FRITZ, B. 11, 281) und Buttersäure, neben Milchsäure, wenig Essigsäure, Capronsäure und Bernsteinsäure auf (FRITZ, B. 11, 43). In einer Gährung, welche durch einen keulenförmigen *hervorgerufen* wurde, erhielt (FRITZ, B. 11, 1895) Alkohol, Ameisensäure und Bernsteinsäure.

Mannitan $C_6H_{12}O_6$. *Bildung*. Beim Erhitzen von Mannit auf 200° oder haltendem Kochen mit rauchender Salzsäure in einem langhalsigen Kolben (B. 12, 1273). Es existiren mindestens 2 isomere Modifikationen.

Amorphes Mannitan. Entsteht in den soeben angeführten Fällen. —

erst bei 100° wie Oel. Löslich in Wasser und absolutem Alkohol, unlöslich in Verflüchtigt sich zum Theil unzersetzt. Schwach rechts drehend (BOUCHARDAT, *J.* 6, 102). Zerfließt an der Luft. Geht bei längerem Kochen, schneller bei rt von Alkali oder Bleioxyd, in Mannit über, doch ist die Umwandlung eine langsame.

VON (A. ch. [5] 2, 459) erhitzte 1 Thl. Mannit 2 Stunden lang mit $\frac{1}{2}$ Thl. conc. Säure auf $120-125^\circ$, sättigte das fortwährend heiß gehaltene Gemisch mit $BaCO_3$, das Produkt mit Alkohol aus. Er erhielt auf diese Weise ein zerfließliches, Mannitan von starkem Drehungsvermögen nach rechts. Es löste sich sehr leicht in absolutem Alkohol, aber nicht in Aether. Es reducirt nicht Fehling'sche Lösung wurde durch Hefe nicht in Gährung versetzt und ging selbst bei mehrstündigem Erhitzen mit verd. Schwefelsäure oder Baryt nicht in Mannit über. Von Salpeterschwefelsäure wird es in explosives, stark rechts drehendes, Nitromannitan übergeführt.

krystallisirtes Mannitan. Bleibt das mit Salzsäure bereitete Mannitan einige Tage in einer trocknen Atmosphäre stehen, so erfüllt es sich mit Krystallen, die man durch syrupartigen Mutterlauge durch Waschen mit 3-4 Vol. absol. Alkohol befreit (BOUCHARDAT). — Monokline Tafeln. Stark rechtsdrehend. Wenig löslich in kaltem Wasser von 15° löst $\frac{1}{4}$ seines Gewichtes. Geht beim Kochen mit Wasser rasch in Mannit über. Augenscheinlich dasselbe krystallisirte Mannitan erhält man in kleiner Menge durch 2stündiges Erhitzen von 1 Thl. Mannit mit $\frac{1}{2}$ Thl. Wasser auf 280° , neben Mannitäther $C_{12}H_{26}O_{11}$ (VIGNON). — Man löst den Röhreninhalt in Wasser, filtrirt, kocht das Filtrat zur Trockne und erhitzt den Rückstand auf 120° . Derselbe wird mit absolutem Alkohol behandelt, wodurch Mannit abgeschieden wird. Der Rückstand hinterläßt einen syrupförmigen Rückstand, in welchem sich beim Stehen Krystalle Mannitan bilden, deren Abscheidung man durch Zusatz von absol. Alkohol befördert. — Krystalle lösen sich sehr leicht in Wasser und gar nicht in absol. Alkohol. Sie sind rechtsdrehend. — Beim Erhitzen von Mannit mit wenig Wasser auf 287° entsteht Mannitäther, neben Mannit (VIGNON). Mannitan verbindet sich beim Erhitzen mit Säuren und liefert zusammengesetzte Aether. Dieselben Aether, und nicht Mannit, erhält man beim Erhitzen von Mannit mit (organischen) Säuren.

Diese Aether sind meist amorph, löslich in Aether und zerfallen beim Verreiben mit Alkalien oder Erden in Säuren (resp. deren Salze) und Mannitan, welches die Wirkung der Base theilweise in Mannit übergeht.

Mannitäther $C_{12}H_{26}O_{11} = (C_6H_{13}O_5)_2O$. Bildung. Beim Erhitzen von Mannit mit Wasser auf $280-287^\circ$ (VIGNON, A. ch. [5] 2, 468). — Darstellung. Siehe krystallisirtes Mannitan.

Mannit Harz. Sehr löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Linksdrehend. Geht nicht in Fehling'sche Lösung. Bleibt beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure unverändert. Giebt beim Lösen in conc. Schwefelsäure dieselbe Sulfonverbindung Mannitan. Geht beim Erhitzen mit wenig Wasser auf 295° vollständig in Mannit über.

Mannitamid $C_6H_{10}O_4$ (?). Bildung. Wurde nur einmal erhalten beim Erhitzen von Mannit mit Buttersäure auf $200-250^\circ$ (BERTHELOT, A. ch. [3] 47, 312). — Dicker Syrup, unlöslich in kaltem Wasser und absolutem Alkohol. Sehr zerfließlich. Geht beim Erhitzen an der Luft theilweise in Mannit über. Verbindet sich mit Benzoesäure bei 200° und mit Schwefelsäure bei 100° .

Verbindungen von Mannit mit Basen. UBALDINI, A. ch. [3] 57, 213; HIRZEL, A. ch. [3] 46, 173. Mannitkalk. Kalkhydrat löst sich in wässriger Mannitlösung viel leichter als in Wasser. — Löslichkeit: BERTHELOT, A. ch. [3] 46, 173 und *J.* 1856, 636. $3CaO.4C_6H_{14}O_6$. Darstellung. Man löst 66 g $Ca(OH)_2$ und 200 g Mannit in 600 ccm Wasser, filtrirt nach dem Erhitzen auf 81° und fällt mit Alkohol (von 81°). — Harziger Niederschlag; ist bei 100° wasserlöslich.

Nach UBALDINI kommt dem Niederschlag die Formel $CaO.C_6H_{14}O_6 + 2H_2O$ zu. Er zerfällt bei 100° in Wasser und wird durch CO_2 zerlegt. Bei freiwilligem Verdunsten der wässrigen Lösung soll sich erst Mannit, und dann die krystallinische Verbindung $CaO.C_6H_{14}O_6$ ausscheiden. — $SrO.2C_6H_{14}O_6 + 8H_2O$ (U.); ist vielmehr nach $SrO.4C_6H_{14}O_6$ zusammengesetzt (H.). — $BaO.2C_6H_{14}O_6$ (bei 100°) (H.). — $C_6H_5Pb_2O$. Bildung. Man kocht Mannit mit ammoniakalischer Bleizuckerlösung und Trocknen des Niederschlages (FAVRE, *Berz. Jahrb.*, 25, 557).

Verbindungen von Mannit mit Mineralsäuren (BOUCHARDAT, A. ch. [5] 6, 102). Dichlorhydrin $C_6H_{12}O_4Cl_2$. Bildung. Bei 10-15stündigem Erhitzen auf 100° Mannit mit 15 Thln. bei 0° gesättigter Salzsäure. — Die Lösung wird im Vacuum über Schwefelsäure und Aetzkalk, verdunstet. Das Dichlorhydrin krystallisirt erst

nach 2—3 Monaten. — Monokline Krystalle. Schmilzt unter Zersetzung bei 174°. D_v vermögen: $[\alpha]_D = -3,75^\circ$. Löslich in 22 Thln. Wasser von 14°. Die Lösung w Silberlösung nicht gefällt. Zersetzt sich rasch beim Kochen mit Wasser. Unlös Alkohol und in kaltem Aether.

Mannitanchlorhydrin $C_6H_{11}ClO_4$. *Bildung*. Bei 2stündigem Kochen von Mannitdichlorhydrin mit 100 Thln. Wasser. Man neutralisirt mit K_2CO_3 , verdampft aus dem Rückstande das Chlorhydrin durch Aether aus. — Fest. Klebmassen verhindern das Festwerden außerordentlich. In jedem Verhältniss löslich in Wasser, Alkohol und kaltem Aether. Stark rechtsdrehend. Verbindet sich mit Salzsäure bei 100° zu Mannitdichlorhydrin. Zerfällt beim Kochen mit Wasser in Salzsäure und Mannitan.

Dibromhydrin $C_6H_{11}O_4Br_2$. Kleine Krystalle. Schmilzt unter Zersetzung bei 174°. Unlöslich in kaltem Wasser, Alkohol und Aether, löslich in heißem Wasser. Beim Kochen mit Wasser rasch zersetzt in HBr und Mannitanbromhydrin, resp. Mannit. Geht beim Erhitzen mit rauch. Salzsäure auf 100° in Mannitdichlorhydrin über.

Mannitanbromhydrin $C_6H_{11}BrO_4$. *Bildung*. Beim Kochen von Mannitdichlorhydrin mit Wasser. In jedem Verhältniss löslich in kaltem Wasser, Alkohol, Aether. Rechtsdrehend.

Pentanitrat $C_6H_8(NO_3)_5O$. *Bildung*. Entsteht, neben Nitromannitan, beim Einleiten von Ammoniakgas in eine ätherische Nitromannitlösung (TICHANOWITSCH, J. 1864, 582). *Darstellung*. Man leitet trocknes Ammoniakgas in eine ätherische Lösung von Nitromannit, gießt den Aether vom schwarzen, halbflüssigen Bodensatz ab und verdunstet ihn. Erst krystallisiert das Pentanitrat, das man aus Alkohol umkrystallisiert. Aus der alkoholischen Mutterlange wird durch Wasser Nitromannitan gefällt. — Lange Nadeln. Schmelzp.: 77—79°. Rechtsdrehend. Pufft schwach beim Erhitzen, stärker durch den Schlag. Löslich in 500 Thln. Wasser von 60°; in 0,66 Thln. Alkohol (spec. Gew. = 0,81) bei 12,8°; in 0,76 Thln. Aether. Giebt beim Behandeln mit Schwefelammonium Mannit.

Hexanitrat (Nitromannit) $C_6H_8N_6O_{18} = C_6H_8(NO_3)_6$. *Darstellung*. Man gießt in einer Reibschale 1 Thl. feingeriebenen Mannit allmählich mit 5 Thln. Salp. (spec. Gew. = 1,5), gießt die klare Lösung in ein durch Eis gekühltes Glas und setzt conc. Schwefelsäure hinzu. Nach einer Stunde wird das völlig kalte Gemisch auf einen Reibschale gebracht und nach dem Abtropfen der Säure in einer Reibschale erst mit kaltem Wasser, dann mit heißer Sodalösung gewaschen. Schließlich krystallisiert man das Produkt aus Alkohol (SOKOLOW, Z. 11, 136; STRECKER, A. 73, 62). — Nadeln. Spec. Gew. = 1,60 (SOKOLOW). Schmelzp.: 108° (BOUCHARDET), 112—113° (SOKOLOW). Löst sich in 34,4 Thln. Alkohol (spec. Gew. = 0,81); bei 9° in 24,4 Thln. Aether (TICHANOWITSCH, J. 1864, 582). Rechtsdrehend. In einer Lösung von 3 Thln. Nitromannit in 10 Thln. absol. Alkohol ist $[\alpha]_D = +12,4^\circ$ (MUNTZ, AUBIN, A. ch. [5] 10, 267). Zersetzt sich beim vorsichtigem Erhitzen ruhig. Verpufft stark wenn es auf glühende Kohlen geworfen wird. Explodirt heftig unter dem Hammer. Entwickelt mit conc. Schwefelsäure Salp. Wird von alkoholischem Schwefelammonium (DESSAIGNES, A. 81, 375), Essigsäure, Eisen (BÉCHAMP, A. ch. [3] 46, 354) oder von Jodwasserstoffsäure (MILLS, J. 1864, 582) zu Mannit reducirt.

Nitromannitan $C_6H_8(NO_3)_4O$. *Bildung und Darstellung* siehe Pentanitrat. Syrup, dünnflüssig bei 40°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser. Detonirt durch den Schlag stärker als Nitromannit. Giebt bei längerer Behandlung ein fälliges Mannitan $C_6H_{10}O_5$.

Nitrodichlorhydrin $C_6H_8Cl_2(NO_3)_4$. *Bildung*. Beim Behandeln von Mannitdichlorhydrin mit Salpeterschwefelsäure (BOUCHARDET). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 148°. Unlöslich in Wasser, fast unlöslich in kaltem Alkohol, wenig löslich in Eisessig. Stark rechtsdrehend.

Nitrodibromhydrin $C_6H_8Br_2(NO_3)_4$. Schmelzp.: 148°. Noch weniger löslich in Wasser als Nitrodichlorhydrin (B.).

Mannitdischwefelsäure $C_6H_{14}S_2O_{12} = C_6H_{11}O_6(SO_3H)_2$. *Bildung*. Beilösen von Mannit in conc. Schwefelsäure (FAVRE, Berz. Jahresb., 25, 560). — Die Säure zersetzt sich beim Kochen mit Wasser unter Abscheidung von Schwefelsäure, fällt nicht Baryum- oder Calciumsalze, giebt aber mit basischem Bleiacetat einen unlöslichen Niederschlag $C_6H_{10}Pb_2S_2O_{12} \cdot 2PbO$.

Mannittrischwefelsäure $C_6H_{14}S_3O_{15} = C_6H_{11}O_6(SO_3H)_3$. *Bildung*. Beilösen von Mannit in conc. Schwefelsäure (KNOP, SCHNEIDERMANN, A. 51, 135). Unbeständig. Zerfällt beim Erwärmen mit Wasser in Mannit und Schwefelsäure.

se zersetzen sich die Salze. — $Na_2.C_6H_{11}S_2O_{15}$. — $K_2.C_6H_{11}S_2O_{15}$. Zerfließliches unlöslich in Alkohol. — $Ba_2(C_6H_{11}S_2O_{15})_2$. Wird aus der wässrigen Lösung durch ein Krystallpulver $Pb_2(C_6H_{11}S_2O_{15})_2$. Amorph, zerfließlich.

Mannittritaschwefelsäure $C_6H_{14}S_4O_{18} = C_6H_8(OH)_2(HSO_4)_4$. *Bildung*. Beim Stehen einer wässrigen Lösung von Mannithexaschwefelsäure (CLAESSEN, 20, 14). — Die Säure ist viel weniger rechtsdrehend als Mannithexaschwefelsäure. Die Salze sind amorph. — $Ba_2.C_6H_{10}S_4O_{18}$. Fällt aus der wässrigen Lösung, auf Zusatz von Alkohol aus und wird bei wiederholtem Behandeln mit Alkohol pulverig.

Mannithexaschwefelsäure $C_6H_{14}S_6O_{24} = C_6H_8(HSO_4)_6$. *Bildung*. Aus Mannittrifelsäurechlorid $OH.SO_3Cl$ bei 0° (CLAESSEN, J. pr. [2] 20, 10). — Flüssig. Stark rechtsdrehend. Die wässrige Lösung giebt schon in der Kälte einen Theil der Schwefelsäure ab und hält dann Mannittritaschwefelsäure. — Die Salze sind amorph und in Wasser leicht löslich. Sie werden durch Alkohol ölig gefällt und nehmen nach wiederholtem Behandeln mit Alkohol feste Form an. — $Ca_2.C_6H_8S_6O_{24}$. — $Ba_2.C_6H_8S_6O_{24}$. Wird aus der wässrigen Lösung durch Alkohol ölig gefällt. Der Niederschlag wird krystallinisch und ist dann ganz unlöslich in Wasser und Säuren. Zersetzt sich bei 100° .

Mannitborsäure (KLEIN, Bl. 29, 363) $C_6H_{14}O_6.B_2O_3$. *Bildung*. Beim 7—8stündigen Erhitzen von 3 Thln. Borsäure mit 4 Thln. Mannit auf $140-150^\circ$. — Man löst das Mannit in Wasser und lässt mit $BaCO_3$ kalt stehen. Beim Verdunsten des Filtrates scheidet sich erst Baryumborat aus, dann wird durch Alkohol mannitborsaurer Baryt $(C_6H_{11}B_2O_9)_2Ba$ (bei 100°). Krystallpulver, löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. Fällt aus der wässrigen Lösung Mannit und dann $CaCO_3$, so fällt auf Zusatz von Alkohol ein

$O_6.B_2O_3)_2.(C_6H_{11}O_6)_2 \begin{matrix} < \\ Ca \\ Ba \end{matrix}$ aus.

Mannitmannitan $C_{10}H_{20}O_6 = C_6H_{10}(C_2H_4)_2O_6$. *Bildung*. Beim Erhitzen von Mannit mit Natriumäthyl und Kali auf 100° (BERTHELOT, A. ch. [3] 47, 341). — Syrupartig. Fast unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, sehr leicht löslich in Aether.

Mannittriacetat $C_{18}H_{36}O_{18} = C_6H_8(C_2H_3O_2)_6$. *Bildung*. Aus Mannit und Essigsäureanhydrid (SCHÜTZENBERGER, A. 160, 94). — *Darstellung*. Man erhitzt 6 Stunden bei 30° 18 Thle. Mannit mit 80 Thln. Essigsäureanhydrid (BOUCHARDAT); man erwärmt dann mit 4 Thln. Essigsäureanhydrid und einem kleinen Stück geschmolzenen Chlorcalcium (SCHIMONT, B. 12, 2059).

Die Krystalle (aus Eisessig). Unlöslich in Wasser, kaltem Alkohol und etwas löslich in heißem Alkohol, leicht in Eisessig. Schmelzp.: 119° . Rechtsdrehend. Lässt sich im Kohlensäurestrom sublimiren.

Mannittriantacetat $C_{14}H_{26}O_{14} = C_6H_8(C_2H_3O)_4O_6$. *Bildung*. Entsteht, neben Mannittriacetat, beim Erhitzen von Mannit mit Essigsäureanhydrid auf 180° (BOUCHARDAT). Das Produkt wird in Wasser gegossen und dadurch das Hexacetat ausgefällt. Die Lösung verdampft man bei 100° und zieht den Rückstand mit Aether aus. Den Rückstand kocht man mit Potaschelösung und verdunstet ihn dann. Das zurückbleibende Mannittriantacetat wird durch wiederholtes Waschen mit 10 Vol. warmem Wasser gereinigt. — Halbfest, wird bei langem Stehen theilweise krystallinisch. Unlöslich in Wasser, in verdünnter Lösung löslich in Alkohol, Aether, Eisessig. Rechtsdrehend. Zersetzt sich durch kochendes Wasser. Wird von wässrigen Alkalien bei 100° völlig gespalten in Essigsäure und Mannitan. Salpeterschwefelsäure ist bei gewöhnlicher Temperatur ohne Wirkung. Geht bei längerem Erhitzen mit Essigsäureanhydrid theilweise in Mannithexacetat über.

Mannittridiacetat $C_{10}H_{18}O_{10} = C_6H_8(C_2H_3O)_2O_6$. *Bildung*. Aus Mannit und Essigsäureanhydrid auf $200-220^\circ$ (BERTHELOT, A. ch. [3] 47, 315). Entsteht auch bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Mannit (SCHÜTZENBERGER, A. 160, 94). — Sehr bitterer Syrup. Löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Rechtsdrehend. Zerfällt beim Verseifen mit Essigsäure und Mannitan.

Mannittrihemiacetat $C_{14}H_{26}O_{11} = C_6H_{11}O_5.C_2H_5(C_2H_3O)_2O_6$. *Bildung*. Beim Erhitzen von Mannit mit Essigsäureanhydrid im offenen Gefäß (SCHÜTZENBERGER). — Fest, rechtsdrehend. Leicht löslich in Wasser und Essigsäure, kaum löslich in kochendem Alkohol, unlöslich in Aether. Giebt beim Verseifen Mannitan.

Mannittridibutyrat $C_{14}H_{24}O_{10} = C_6H_{10}(C_4H_7O)_2O_6$. *Bildung*. Aus Mannit und Buttersäureanhydrid bei 200° (BERTHELOT). — Halbflüssige Masse mit mikroskopischen Krystallen. Unlöslich in Wasser, sehr löslich in Alkohol und Aether.

Mannittritetrabutyrat $C_{22}H_{40}O_{14} = C_6H_8(C_4H_7O)_4O_6$. Aus Mannit und überschüssiger Buttersäure bei $200-250^\circ$ (BERTHELOT). — Flüssig.

Mannitandipalmitat $C_{88}H_{72}O_7 = C_6H_{10}(C_{18}H_{31}O)_2O_5$. *Bildung.* Aus M Palmitinsäure bei 120° (BERTHELOT). — Fest, löslich in Aether.

Mannitantetratearat $C_{78}H_{148}O_9 = C_6H_8(C_{18}H_{35}O)_4O_6$ (BERTHELOT giebt $C_{78}H_{152}O_{11}$). *Darstellung.* Aus Mannit oder Mannitan und Stearinsäure bei (BERTHELOT).

Wachsartige Masse, aus mikroskopischen Krystallen bestehend. Wenig Aether, löslich in CS_2 . Zerfällt beim Verseifen mit Baryt oder Bleioxyd in und Stearinsäure.

Mannitanhexastearat (?) $C_{114}H_{216}O_{11}$. *Bildung.* Aus Mannit und schüssiger Stearinsäure bei $220-250^\circ$ (BERTHELOT). — Fest.

Mannitandioleïn $C_{42}H_{76}O_7 = C_6H_{10}(C_{18}H_{33}O)_2O_5$. Wachsartig (BERTHELOT).

Mannitansuccinat $C_{10}H_{14}O_7 = C_6H_{10}(C_4H_4O_2)_2O_5$. *Bildung.* Aus M Bernsteinsäure bei 170° (BEMMELEN, J. 1858, 435). — Fest, unlöslich in Wasser Aether. Wird durch längeres Kochen mit Wasser zersetzt.

2. Dulcit (MELAMPYRIT). *Vorkommen.* In einer aus Madagascar bezogen von unbekannter Abkunft (LAURENT, A. 76, 358; 80, 345; JACQUELAIN 345). Im Kraut von Melampyrum nemorosum L. (HÜNEFELD, A. 24, 241; E 1856, 665; GILMER, A. 123, 372; WANKLYN, ERLLENMEYER, J. 1862, 480); in bialschicht der Zweige von Evonymus europaeus (KUBEL, J. 1862, 481). — Beim Behandeln von Milchzucker oder Galaktose mit Natriumamalgam (BOU A. ch. [4] 27, 68). — *Darstellung.* Die Manna von Madagascar ist fast reiner Dulcit. dieselbe aus Wasser umzukrystallisiren.

Monokline Säulen. Schmelzp.: $188,5^\circ$. Spec. Gew. = 1,466 bei 15° . Optisch inaktiv. 100 Thle. Wasser lösen bei 15° 3,2 Thle. (GILMER), bei $16,5^\circ$ (WANKLYN, ERLLENMEYER). Löslich in 1362 Thln. Weingeist (spec. Gew. = 15° (E)). Unlöslich in Aether. Verhält sich im Allgemeinen ganz wie Mannit. der Destillation mit conc. Jodwasserstoffsäure sekundäres Hexyljodür (WANKLY MEYER). Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung, gährt nicht mit Hefe u. s. s. scheidet sich vom Mannit hauptsächlich durch sein Verhalten gegen Salpetersä Schleimsäure (LAURENT) und daneben Traubensäure (CARLET, A. 117, 143) en Giebt mit PCl_5 etwas mehr Mannitotetrachlorhexin $C_6H_8Cl_4$ als Mannit 12, 1274). Verbindet sich mit Säuren und einigen Basen. Die Säureverbindun sich meist unter Wasseraustritt, doch giebt Dulcit mit einigen Haloïdsä Additionenprodukte. Erfolgt die Einwirkung der Säuren in hoher Temperatur resultiren nicht Aether des Dulcits, sondern des Dulcitans.

Dulcitan $C_6H_{12}O_5$. *Bildung.* Bei längerem Erhitzen von Dulcit auf : THELOT, Chim. organ. synth. 2, 209). Entspricht völlig dem Mannitan. — 2 Syrup. Unlöslich in Aether, sehr leicht löslich in Wasser und absolutem Alk flüchtigt sich merklich bei 120° . Geht beim Erhitzen mit Baryt auf 160° ode längerem Stehen an feuchter Luft zum Theil in Mannit über. — Die Aether citans entstehen beim Erhitzen von Dulcit mit Säuren auf 200° . Sie sind a liefern beim Verseifen durch Alkalien oder Erden Dulcitan.

Dulcid $C_6H_{12}O_4$. *Bildung.* Beim Behandeln von Dulcitchlorhydrin citanchlorhydrin mit Natriumamalgam (BOUCHARDAT, A. ch. [4] 27, 181). — (loses Gummi, löslich in Wasser und Alkohol.

Verbindungen des Dulcits (BOUCHARDAT, A. ch. [4] 27, 68 u. 145). $C + 7H_2O$. *Bildung.* Beim Kochen von Dulcit mit Barythydrat und Wasser (LA Vier- oder sechseitige Säulen. — Verliert über Schwefelsäure $3\frac{1}{2}H_2O$ und ist bei 140° zusammengesetzt (GILMER). — $C_6H_{14}O_6 \cdot 3PbO$ (bei 100°). *Bildung.* Durch Fälln mit ammoniakalischer Bleizuckerlösung (EICHLER). — $C_6H_{14}O_6 \cdot 3CuO$ (bei 100°). Niederschlag, wird beim Trocknen grün (EICHLER).

Chlorwasserstoffdulcit $C_6H_{14}O_6 \cdot HCl + 3H_2O$. *Bildung.* Beim Lösen in höchst conc. Salzsäure und Abkühlen der Lösung auf 0° . — Große Krystal sich unzersetzt aus conc. Salzsäure umkrystallisiren. Verwittern sofort an der fällt durch Wasser in Salzsäure und Dulcit.

Dulcitchlorhydrin $C_6H_{12}Cl_2O_4$. *Darstellung.* Man erhitzt 48 Stunden Dulcit oder besser Dulcitanchlorhydrin mit 10—12 Thln. bei 0° gesättigter Salzsäure

Kleine Tafeln. Unlöslich in Wasser und Alkohol. Zerfällt bei 180° beim Erhitzen mit Wasser oder Alkohol in HCl und Dulcitanchlorhydrin. Gi sättigter Salzsäure bei -10° ein sehr unbeständiges Additionsprodukt. — Mit all

entsteht bei 100° Dulcitamin. — PCl_5 erzeugt öliges Dulcitantrichlorhydrin (?).

citanchlorhydrin $C_6H_{11}ClO_4$. *Bildung.* Beim Kochen von Dulciddichlorhydrin r. — *Darstellung.* Die Mutterlauge von der Darstellung des Dulciddichlorhydrins überbade verdunstet und dann zur Krystallisation unter die Luftpumpe, über Schwefellicht. Die ausgeschiedenen Krystalle presst man ab und löst sie in Aether.

Nadeln. Schmelzp.: 90°. Verliert bei 290° Salzsäure und Wasser. In jedem s löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Rechtsdrehend. Verbindet sich direkt ender Salzsäure (oder HBr) zu Dulciddichlorhydrin. Zerfällt beim Kochen mit im Theil, in Salzsäure und Dulcitan. Durch wässrige Alkalien ist diese Ver- ie vollständige. Alkoholisches Ammoniak erzeugt bei 100° Dulcitamin.

wasserstoffdulcit $C_6H_{14}O_6.HBr + 3H_2O$. *Darstellung.* Wie die Chlorwasser- ung. — Krystalle, etwas beständiger als Chlorwasserstoffdulcit.

cidibromhydrin $C_6H_{11}Br_2O_4$. *Bildung.* Aus 1 Thle. Dulcit und 10 Thln. rstoffsäure (spec. Gew. = 1,7) bei 100°. — Kleine Tafeln. Verliert oberhalb 100° rstoff. Unlöslich in kaltem Wasser, fast unlöslich in Bromwasserstoffsäure. n Kochen mit wässrigen Alkalien erst in Dulcitanbromhydrin und dann in übergeführt.

citambromhydrin $C_6H_{11}BrO_4$. *Bildung.* Beim Auflösen von Dulciddibrom- heißem Wasser. — Lange Nadeln. Schmelzp.: 143°. In jedem Verhältnisse Wasser, Alkohol und Aether. Verbindet sich mit Bromwasserstoffsäure (spec. ,7) bei 100° leicht zu Dulciddibromhydrin. Mit rauchender Salzsäure entsteht n Umständen Dulciddichlorhydrin. Wird von Wasser oder wässrigen Alkalien i HBr und Dulcitan gespalten.

tantetrabromhydrin $C_6H_5Br_4O$. *Bildung.* Bei 48stündigem Erhitzen von lcit mit 20 Thln. Bromwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,85) auf 100°. Man len Röhreninhalt mit Wasser und zieht das Produkt mit Chloroform aus. — Sehr Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether, Chloroform. Wird von wefelsäure nicht angegriffen. — Kann durch Wasser oder Alkalien nicht in der Dulcit übergeführt werden.

tochlorbromhydrin $C_6H_{11}BrClO_4$. *Darstellung.* Man erhitzt eine Stunde lang citanchlorhydrin mit 12 Thln. gesättigter Bromwasserstoffsäure auf 100°.

Alle. Zersetzt sich vor dem Schmelzen. Unlöslich in kaltem Wasser; zerfällt en mit Wasser in HBr und Dulcitan. — Geht beim Erhitzen mit überschüssiger, Salzsäure auf 100° in Dulciddichlorhydrin über.

asserstoffdulcit $C_6H_{14}O_6.HJ + 3H_2O$. *Darstellung.* Man löst 1 Thl. Dulcit Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 2,0) bei gewöhnlicher Temperatur. — Große Wird von Wasser völlig zerlegt. Zersetzt sich bei 100°.

nitrat (Nitrodulcit) $C_6H_5(NO_3)_4$. *Darstellung.* Man löst 1 Thl. Dulcit in 5 Thln. re und setzt 10 Thle. Schwefelsäure hinzu (BÉCHAMP, J. 1860, 522). — Man reibt Schwefelsäure, bis zu völliger Lösung an und fügt dann Salpeterschwefelsäure [1 Thl. e (spec. Gew. = 1,48) und 2 Thle. Schwefelsäure] hinzu (CHAMPION, Bl. 22, 179). a (aus Alkohol). Schmelzp.: 85,5° (B.). Zersetzt sich rasch bei 30—45° unter ung von Salpetersäure und Bildung von Nitrodulcitan $C_6H_5(NO_3)_4$ (?), das 30° schmilzt und in Alkohol weniger löslich ist als Nitrodulcit.

dichlorhydrin $C_6H_5Cl_2(NO_3)_4$. *Darstellung.* Durch Lösen von 1 Thl. Dulcit- in in 2½ Thln. rauchender Salpetersäure und Hinzufügen der doppelten Menge re. — Blättchen oder lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 108°. Unlöslich und Aether, sehr leicht löslich in kochendem Alkohol. Zersetzt sich nicht en mit Alkohol.

dibromhydrin $C_6H_5Br_2(NO_3)_4$. *Bildung.* Aus Dulciddibromhydrin und Salpeter- ure. Krystalle. Schmelzp.: 100°. Verpufft nur sehr schwer auf dem Ambos.

chlorbromhydrin $C_6H_5ClBr(NO_3)_4$. Krystalle. Schmelzp.: 115°.

trischwefelsäure $C_6H_{11}O_5(SO_4H)_3$. *Bildung.* Beim Auflösen von Dulcit in EICHLER). — $Ba_3(C_6H_{11}S_3O_{15})_2$ (bei 40—50°). Leicht löslich, gummiartig.

tanpentaschwefelsäure $C_6H_7(HSO_4)_5$. *Bildung.* Aus Dulcit und Schwefel- d $OH.SO_3.Cl$ (CLAESSON, J. pr. [2] 20, 15). — Syrup. Zerfällt beim Erwärmen r in Schwefelsäure und Dulcitan. — $Ba_4(C_6H_7S_5O_{20})_2 + 6H_2O$. Pulver.

cit $C_{10}H_{18}O_8 = C_6H_{11}O_4(C_2H_5O_2)_2$. *Bildung.* Beim Eintragen von 10 Thln. ein kochendes Gemisch von 12 Thln. Essigsäureanhydrid und 120 Thln. Eis-

Dünne Tafeln (aus Wasser). Schmelzp.: 175°. Schwach rechtsdrehend. Zu löslich in heißem Wasser und in heißer Essigsäure, sehr wenig in kaltem Wasser in kochendem Alkohol. Unlöslich in Chloroform und Aether. Giebt beim Verreiben Dulcit und etwas Dulcitan.

Dulcitandiacetat $C_{10}H_{18}O_7 = C_6H_{10}(C_2H_3O)_2O_5$. *Bildung.* Wird als Nebenprodukt bei der Darstellung von Dulcidiacetat erhalten, namentlich in höherer Temperatur — Die Mutterlaugen dieser Substanz werden verdunstet, der Rückstand auf 150° und dann mit Aether ausgezogen. Die ätherische Lösung schüttelt man mit Wasserlösung und verdunstet sie hierauf. — Sehr zähflüssige Masse, die mit der Zeit krystallisch wird. Schmeckt stark bitter. Schwach rechtsdrehend. Löslich in kaltem Wasser, sehr löslich in Alkohol und in kaltem Aether. Verbindet sich rasch mit Essigsäureanhydrid zu Dulcitantetracetat und Dulcithexacetat. Giebt beim Verseifen Dulcitan und wenig Dulcit.

Dulcitantetracetat $C_{14}H_{20}O_8 = C_6H_8(C_2H_3O)_4O_5$. *Bildung.* Wird aus den Mutterlaugen von der Darstellung des Dulcithexacetates ebenso isoliert, wie Dulcitandiacetat. — Weiches Harz, das mit der Zeit krystallisiert. Äußerst bitter schmeckend. Rechtsdrehend. Unlöslich in kaltem Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und kaltem Aether. Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 180° entsteht nur eine kleine Menge Dulcithexacetat. Giebt beim Verseifen Alkalien Dulcitan, neben wenig Dulcit.

Pentacetat $C_{16}H_{24}O_{11} = C_6H_8O(C_2H_3O)_5$. *Bildung.* Bei einstündigem Kochen von Acetochlorhydrin mit Alkohol (B.).

Nadeln. Schmelzp.: 163° (cor.). In kochendem Alkohol weniger löslich als Hexacetat. Inaktiv. Verbindet sich bei 180° mit Essigsäureanhydrid zu Dulcithexacetat. Giebt beim Verseifen Dulcit und nur Spuren von Dulcitan.

Hexacetat $C_{18}H_{28}O_{13} = C_6H_8(C_2H_3O)_6$. *Bildung.* Durch 6stündiges Erhitzen von 1 Thl. Dulcit mit 4—5 Thln. Essigsäureanhydrid und Eisessig auf 185° (BOUCHARDAT). — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 171° (cor.). Sublimierbar. Löslich in kochendem Alkohol, sehr wenig in kaltem, und in Aether, fast unlöslich in Wasser. Inaktiv. Von Wasser oder Alkalien verseift, wobei, neben Dulcit, wenig Dulcitan entsteht.

Dulcitacetochlorhydrin $C_{16}H_{28}ClO_{10} = C_6H_8Cl(C_2H_3O)_5$. *Bildung.* Bei einstündigem Kochen von 1 Thl. Dulcit mit (6—8 Mol.) Chloracetyl am Kühler (B.). — Schmelzende Krystalle. Schmilzt unter Zersetzung bei etwa 160°. Fast unlöslich in Wasser und in kaltem Alkohol. Zerfällt beim Kochen mit diesen Flüssigkeiten in Dulcitantetracetat. Beim Erwärmen mit Essigsäure entsteht Dulcithexacetat.

Dulcitandibutyrat $C_{14}H_{24}O_7 = C_6H_{10}(C_4H_7O)_2O_5$. *Bildung.* Aus Dulcitan und Buttersäure bei 200° (BERTHELOT, Chim. org. synth. 2, 210). — Oelig, sehr leicht löslich in Aether und absolutem Alkohol. Giebt beim Verseifen Dulcitan.

Dulcitandistearat $C_{42}H_{80}O_7 = C_6H_{10}(C_{18}H_{35}O)_2O_5$. *Bildung.* Aus Dulcitan und Stearinsäure bei 200° (BERTHELOT). — Krystallinisch.

Dulcitantetrastearat $C_{78}H_{148}O_9 = C_6H_8(C_{18}H_{35}O)_4O_5$. *Bildung.* Aus Dulcitan und stark überschüssiger Stearinsäure bei 220°. (BERTHELOT).

Dulcitamin $C_6H_{15}NO_5$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Ammoniak auf Dulcitanchlorhydrin und Bromhydrin des Dulcits (BOUCHARDAT, A. ch. (4) 27, 197). — Darstellung. Man erhitzt 6 Stunden lang 1 Thl. Dulcitanchlorhydrin mit 10 Thln. absolutem Ammoniak auf 100°, verdampft zur Trockne und zieht den Rückstand mit absolutem Alkohol aus. Zur alkoholischen Lösung fügt man das doppelte Volumen Aether, wodurch Dulcitamin gefällt wird. — Das freie Dulcitamin wird aus dem salzsauren Salz durch Natriumoxyd abgeschieden. Es ist beinahe fest, stark alkalisch, zieht CO₂ aus der Luft und treibt das Ammoniak aus seinen Salzen aus. Die Salze krystallisieren schwer.

$C_6H_{15}NO_5 \cdot HCl$. Lange Nadeln, fast in jedem Verhältnisse löslich in Wasser und krystallisiert nur schwer aus diesen Lösungen. — $(C_6H_{15}NO_5 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$. Orangegelbe Nadeln, sehr leicht löslich in Alkohol und in Wasser, unlöslich in Aether.

3. Isodulcit $C_6H_{14}O_6$. *Bildung.* Beim Kochen von Quercitrin (HLASIWETZ, Pfl. A. 127, 362) oder Xanthorhamnin (LIEBERMANN, HÖRMANN, A. 196, 323) mit verdünnter Schwefelsäure. — Darstellung. Man kocht Xanthorhamnin mit verdünnter Schwefelsäure vom Rhamnetin ab, sättigt das Filtrat mit BaCO₃ und verdampft das Filtrat auf dem Wasserbade zum Syrup. Ein Theil des Isodulcits krystallisiert aus. Die Mutterlauge wärmt man und setzt allmählich heißen absoluten Alkohol hinzu, so lange noch zusammenballende Krystalle gefällt werden. Man filtriert und verdunstet das Filtrat zur Krystallisation (L., H.).

se monokline Krystalle (aus Wasser). Schmelzp.: $92-93^\circ$. Rechtsdrehend $[\alpha]_D = 26,04$ g gelöst in 100 ccm Wasser bei 17° . 100 Thle. Wasser lösen bei

| | | | | | |
|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| 18° | 19° | 21° | 26° | 30° | 40° |
| 5,67 | 57,11 | 60,78 | 66,17 | 69,97 | 108,85 |

dulcit. Löslich in absolutem Alkohol. — 10 ccm FEHLING'scher Lösung werden 24 g Isodulcit reducirt. Gährt nicht mit Hefe. Verliert bei 100° $1H_2O$ und sich in amorphes Isodulcitan $C_6H_{12}O_6$ um, das beim Lösen in Wasser wieder cit übergeht. — Wird von Salpetersäure zu Isodulcitsäure $C_6H_{10}O_6$ oxydirt.

Isodulcitanatrium $C_6H_{12}O_6 \cdot Na_2$. *Darstellung.* Beim Versetzen einer Lösung von Isodulcit in absolutem Alkohol mit Natriumalkoholat (LIEBERMANN, HAMBURGER, B. 12, 1186). weisses Pulver. — Eine alkoholische Isodulcitanlösung giebt mit alkoholischem Silbernitrat einen Niederschlag (L. H.).

Isodulcitan $C_6H_{12}(NO_3)_2O_6$. *Bildung.* Beim Eintragen mit Isodulcit in Salpetersäure (HLASIWETZ, PFAUNDLER). — Amorph. Unlöslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol. Explodirt schwach unter dem Hammer. Schmilzt unter 100° .

Sorbit $C_6H_{14}O_6 + \frac{1}{2}H_2O$. *Vorkommen.* In den Vogelbeeren (J. BOUSSINGAULT, B. 26, 316). — *Darstellung.* Der ausgepresste Vogelbeersaft wird der Alkoholgährung unterworfen und der erhaltene Vogelbeerwein mit Bleiessig ausgefällt. Man filtrirt, entbleit durch H_2S und verdunstet es zum Syrup. Nach längerem Stehen im verschlossenen Gefäß scheidet es Krystalle aus. Der Sorbit ist kein Gährungsprodukt; er ist schon im ausgepressten Vogelbeersaft nachweisbar.

Sorbit. Schmilzt bei 100° und im wasserfreien Zustande bei $110-111^\circ$. Verliert $1H_2O$ oberhalb 100° . Inaktiv. Fast unlöslich in kaltem Alkohol, leicht in kochendem. Gährt nicht mit Hefe, reducirt nicht FEHLING'sche Lösung. Giebt mit Salpetersäure keine Schleimsäure.

Zuckerarten.

W. M. B. CHEMIE, Chemie und Physiologie der Farbstoffe, Kohlehydrate und Proteinsubstanzen. (1877.)

Zuckerarten sind nach den Formeln $C_6H_{12}O_6$ und $C_{12}H_{22}O_{11}$ zusammengesetzt. Sie lassen sich an die mehratomigen Alkohole an und können als Derivate der sechsatomigen Alkohole $C_6H_{14}O_6$ betrachtet werden. Der süsse Geschmack ist fast allen mehratomigen Alkoholen (Mannit, Pinit, Erythrit u. s. w.) eigen. Selbst das Glycerin schmeckt süssig, während aber Letzteres nur im völlig reinen Zustande unzersetzt verdampft, zerlegen sich die übrigen mehratomigen Alkohole und Zuckerarten in der Hitze, unter Abgabe von Wasser. Die Zuckerarten liefern zahlreiche Isomerieverhältnisse und unterscheiden sich hauptsächlich durch ihr Verhalten gegen eine Reihe gewisser Reagenzien. *Verhalten gegen polarisirtes Licht.* Die meisten Zuckerarten drehen die Ebene des Lichtes. Folgende sind:

Optisch-inaktiv:

| | |
|----------|----------|
| Dulcit, | Inosit, |
| Erythrit | Levulin. |

Rechtsdrehend:

| | | |
|-----------|-----------|--------------|
| Pinit | Glukose | Rohrzucker, |
| Quercit | Galaktose | Trehalose, |
| Isodulcit | Eucalyn | Melezitose, |
| Maltose | Dextrin | Milchzucker, |
| Raffinose | | Melitose. |

Linksdrehend:

| | | |
|--------|--------------|-----------------|
| Mannit | Sorbin | Inulin, |
| | Fruchtzucker | Gummi arabicum. |

Verhalten gegen Alkalien. Einige Zuckerarten (z. B. Glukose, Milchzucker . . .) werden beim Kochen mit Kalilauge oder Aetzbaryt, indem — unter Wasseraustritt — ätzende Säuren entstehen. Andere Zuckerarten erlangen diese Eigenschaft erst beim Erwärmen mit verdünnten Säuren.

Verhalten gegen Fehling'sche Lösung. Glukose, Fruchtzucker . . . scheiden Kupfer aus, Handbuch.

in der Hitze, aus alkalischer Kupferlösung, Kupferoxydul aus. Andere Zucker (Rohrzucker . . .) zeigen diese Eigenschaften erst nach dem Behandeln mit Säuren.

4. *Verhalten gegen Hefe.* Bierhefe bewirkt in der wässrigen Lösung Zuckerarten sofort eine alkoholische Gährung. Rohrzucker wird zwar nach einiger Zeit durch Hefe auch in Gährung versetzt, aber nur, weil er inzwischen in Glukose und Maltose zerlegt worden ist. Behandelt man den Rohrzucker erst mit Säuren, so tritt sofort eine Alkoholgährung durch Hefe ein. — Die fünfatomigen und sechsatomigen Alkohole werden durch Hefe überhaupt nicht angegriffen.

5. *Verhalten gegen verdünnte Säuren* ($\text{HCl}, \text{H}_2\text{SO}_4$). Bei kurzem Erwärmen mit verdünnten Säuren werden die Alkohole $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_5, \text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6$, sowie die Zuckerarten $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ in ihren Eigenschaften nicht verändert. Die Zuckerarten $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ zerfallen bei dieser Behandlung in zwei Moleküle der Zuckerarten $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$. Sie zeigen daher dem Erwärmen mit verd. Säuren, ein anderes Verhalten gegen Reagenzien: sie werden modificirt.

6. *Verhalten gegen conc. Salpetersäure.* Conc. Salpetersäure greift die Zuckerarten schon in der Kälte lebhaft an. Ausser Oxalsäure und kleinen Mengen Weinsäure oder Traubensäure entstehen hierbei hauptsächlich zwei isomere Säuren: Zuckersäure und Schleimsäure, die sich durch ihre verschiedene Löslichkeit im Wasser sehr auffallend voneinander scheiden. Zuckersäure ist in Wasser sehr leicht löslich, Schleimsäure sehr schwer. Gießt man daher (1 Thl.) einer Zuckerart mit (4 Thln.) roher Salpetersäure, so erfolgt in Gegenwart von Zuckersäure eine klare Lösung, während bei Gegenwart von Schleimsäure ein sandiges Pulver zurückbleibt. Es ist sehr bemerkenswerth, dass die Zuckerarten bei dieser Reaktion entweder bloß Zuckersäure oder bloß Schleimsäure liefern. Nur der Rohrzucker macht hiervon eine Ausnahme: er liefert sowohl Zuckersäure wie Schleimsäure. Es geben mit Salpetersäure:

| Zuckersäure | | Schleimsäure |
|-------------|------------|-----------------|
| Mannit | Trehalose | Dulcit |
| Rohrzucker | Melezitose | Melitose |
| Glukose | Dextrin | Gummi arabicum |
| Milchzucker | Levulin | Pflanzenschleim |
| | Stärke | Milchzucker |
| | | Galaktose |

8. *Verhalten gegen Oxalsäure* (LORIN, Bl. 25, 389, 517; 27, 548; Fr. 19). Die fünf- und sechsatomigen Alkohole entwickeln beim Erhitzen mit wasserfreier Oxalsäure CO_2 und Ameisensäure. Die Zuckerarten $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ und $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ schwärzen sich bei dieser Reaktion bloß mehr oder weniger, entwickeln aber keine CO_2 oder Ameisensäure.

XXXV. Zuckerarten $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$.

Die Zuckerarten $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ unterscheiden sich von den sechsatomigen Alkoholen durch ein Minus von 2 Atomen Wasserstoff. Sie verhalten sich also zu den Alkoholen wie die Aldehyde zu den Alkoholen, und wirklich erinnert das Verhalten des Traubenzuckers in mancher Hinsicht an das der Aldehyde. So geht er beim Behandeln mit Natriumamalgam, unter Wasserstoffaufnahme, in Mannit über; er reducirt Silberlösung zu Spiegelbildung; nimmt bei der Oxydation 1 Atom Sauerstoff auf und geht in Glukose über u. s. w. Alle diese Reaktionen finden in der Formel des Traubenzuckers $\text{CH}_2(\text{OH})_4\text{CHO}$ ihren entsprechenden Ausdruck. Allein der Traubenzucker giebt nicht die charakteristische Reaktion mit Fuchsin und SO_2 , und derselbe ist daher nicht eine Aldehyde, sondern ein Ketonalkohol $\text{CH}_2(\text{OH})_4\text{COCH}_2(\text{OH})$. (V. MEYER, B. 13, 234.)

Die Zuckerarten $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ finden sich zum Theil in der Natur fertig gebildet, entstehen durch Wasseraufnahme aus den Zuckerarten $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ oder den Kohlehydraten $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$. Sie enthalten noch bis zu 5 Hydroxylgruppen und verbinden sich daher mit Wasser unter Wasseraustritt. Auch mit einigen Basen, namentlich den Erden, gehen sie Verbindungen ein. Von den Alkoholen $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6$ unterscheiden sich die Zuckerarten durch eine viel geringere Beständigkeit. Sie verlieren meist schon weit unter 200° und bräunen sich. Von Reagenzien werden sie leichter angegriffen.

Uebersicht der Zuckerarten $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$.

| | | | |
|----------|------------------------|--------------|--|
| Glukose | } Reduciren alkalische | } Gähren mit | } Geben mit Salpetersäure: Zuckerarten |
| Levulose | | | |

man die zuerst dargestellten 10 g wasserfreien Traubenzuckers ein und saugt nach 36 St alle ausgeschiedene wasserfreie Glukose ab. Dieselbe wird zunächst mit Alkohol (von 1 dann mit absolutem Alkohol gewaschen und bei gelinder Wärme getrocknet. Schließlich man sie 5—10 Minuten lang mit Holzgeist (spec. Gew. = 0,810 bei 20°) und kühl filtrirte Lösung rasch ab. Größere Krystalle werden erhalten, wenn man die wasserfreie Gl 10—15 Min. lang mit Methylalkohol (spec. Gew. = 0,825 bei 20°) kocht und die filtrirte L 5—6 Wochen im Kolben stehen lässt (SOXHLET, *J. pr.* [2] 21, 244).

Warzenförmige, krystallinische Massen, aus mikroskopischen, sechseitigen Tafel stehend (PASTEUR, *J.* 1856, 638). Krystallisirt aus absolutem Alkohol wasserf mikroskopischen Nadeln. Aus Holzgeist werden monokline Zwillingskrystalle erl (BREZINA, *J. pr.* [2] 21, 248). Spec. Gew. = 1,54—1,57 (BOEDEKER, *J.* 1860 Zweimal weniger süß als Rohrzucker. Rechtsdrehend; das Drehungsvermögen is der Concentration der (wässrigen) Lösungen abhängig. Enthalten 100 g Lösung wasserhaltige Glukose, so ist bei 17,5°: $[\alpha]_D = 47,92541 + 0,015\ 534.p + 0,000\ 38$ Um mittelst dieser Formel das Drehungsvermögen der wasserfreien Glukose zu erh ist $[\alpha]_D$ mit 1,1 zu multipliciren (TOLLENS, *B.* 9, 487 u. 1531). — Eine Lösung mit 18,6 wasserfreier Glukose hat ein Drehungsvermögen $[\alpha]_D = 52,85^\circ$ (SOXHLET, *J. pr.* [2] 21. Das Drehungsvermögen ändert sich nur wenig in höherer Temperatur. — Krystall Traubenzucker verliert das Krystallwasser unter 100° unter Schmelzung und ist be wasserfrei. Wasserfreie Glukose schmilzt bei 146° (SCHMIDT, *A.* 119, 94). Oberhall verliert die Glukose Wasser und geht in Glukosan $C_6H_{10}O_5$ und dann in braun gef Caramel über. Bei der trocknen Destillation entstehen dieselben Produkte wie aus Rohrz

Löslichkeit der Glukose (ANTHON, *J.* 1860, 507). 100 Thle. Wasser von lösen 81,68 Thle. wasserfreie Glukose.

| | | | | |
|------------------------------------|-------|-------|-------|-------|
| 100 Thle. Alkohol vom spec. Gew. = | 0,837 | 0,880 | 0,910 | 0,950 |
| lösen bei 17,5° | 1,94 | 8,10 | 16,0 | 32,5 |
| „ „ Siedehitze | 21,7 | 136,7 | | |

Thle wasserfreier Glukose.

Spec. Gew. der gesättigten wässrigen Glukoselösung bei 15° = 1,206 (ANTHON, *W.* Jahresb. 1859, 359). — Spec. Gew. der wässrigen Glukoselösungen bei 15°:

| | | | | |
|--|---------------------|--------|--------|--------|
| 100 Thle. Lösung halten Thle. wasserfreie Glukose: | 5 | 10 | 15 | 20 |
| | Spec. Gew. = 1,0200 | 1,0406 | 1,0616 | 1,0831 |

(POHL, Gmelin. *Hndb.* 7, 757).

Glukose wird leicht oxydirt; sie reducirt Gold-, Silber-, Wismuth- und alka Kupferoxydlösungen. In letzterem Falle entstehen hauptsächlich Tartronsäure C und ein Gummi (Dextrin?), daneben aber noch Ameisensäure, Essigsäure u. a. S (REICHARDT, *A.* 127, 147; CLAUS, *A.* 147, 114; *J. pr.* [2] 4, 63; FELSKE, *A.* 149, — Aus ammoniakalischer Silberlösung wird das Silber als Spiegel ausgeschieden silberung von Glas). — Entzündet sich beim Zusammenreiben mit 6 Thln. Bleisup (BÖTTGER, *A.* 34, 88). Zerfällt beim Kochen mit Bleisuperoxyd und Wasser völlig i und Ameisensäure (STÜRENBURG, *A.* 29, 291). — Beim Kochen mit Braunstein und Schwefelsäure treten Ameisensäure (HÜNEFELD, *J. pr.* 7, 44), Aldehyd und Akrole auf (LIEBIG, *A.* 113, 16). — Wird, bei Gegenwart von Soda, durch Ozon vollst oxydirt zu CO_2 und Ameisensäure (GORUP, *A.* 125, 211). Bei der Elektrolyse eine H_2SO_4 angesäuerten Lösung von Glukose entstehen Ameisensäure, Zuckersäure Trioxymethylen (RENARD, *A. ch.* [5] 17, 321). — Giebt mit rauchender Salpeter in der Kälte, eine Verbindung. Beim Erwärmen mit conc. Salpetersäure entstehen Z säure und Oxalsäure. — Leitet man in eine wässrige Glukoselösung Chlor und setzt Silberoxyd hinzu, so entsteht Glukonsäure $C_6H_{12}O_7$. Mit Ag_2O allein entsteht G säure. — Wasserfreie Glukose löst sich in (1½ Thle.) kalter Schwefelsäure Bildung von Glukoseschwefelsäure (PELIGOT, *A.* 30, 79). Verkohlt beim Erwärme conc. Schwefelsäure, wobei CO und CO_2 entweichen. Bei längerem Kochen mit Schwefelsäure entstehen dunkel gefärbte Huminsubstanzen (MALAGUTI, *A.* 17, 61) keine Levulinsäure oder Ameisensäure (TOLLENS, GROTE, *B.* 7, 1379). — Beim Fi von Salzsäuregas in eine Lösung von Glukose in absolutem Alkohol entsteht Dig $C_{12}H_{22}O_{11}$. — Glukose bräunt sich beim Kochen mit Alkalien oder mit Bary letzterem Falle entstehen Saccharumsäure $C_{14}H_{18}O_{11}$ und Glucinsäure $C_{12}H_{22}O_{12}$ (REICH *J.* 1870, 843). Beim Erhitzen mit Barythydrat im Rohr auf 240° werden 1 Ameisen- und Oxalsäure gebildet, sowie in kleiner Menge Brenzkatechin und Protoka säure (GAUTIER, *Bl.* 31, 530). — Entwickelt beim Destilliren mit Kalkhydrat Phoru Metaceton (LIÈS, *A.* 100, 353). Beim Kochen mit Kalkhydrat und Wasser a Saccharinsäure $C_6H_{12}O_6$. — Glukose absorbt bei 100° lebhaft Ammoniakgas, giebt Wasser ab und bildet eine braune stickstoffhaltige Verbindung (THÉNARD, *J.* 1841

Gegenwart von Glukose werden Eisenoxyd, Kupferoxyd u. a. Metalloxyde nicht Alkalien gefällt. 1 Mol. Glukose vermag 5 At. Kupfer in Lösung zu halten (RSKI, *J.* 189, 28). — Bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf wässrige Glukose entstehen: Mannit, Weingeist, Isopropylalkohol, Hexylalkohol und Milchsäure (ARDAT, *A. ch.* [4] 27, 88). Die Milchsäure wird durch die Wirkung des Alkalis abdracht, denn nach HOPPE (*B.* 4, 346) erhält man Milchsäure, neben wenig techn. Ameisensäure u. a. beim Erhitzen von 500 g Glukose mit $\frac{1}{2}$ Liter Lauge (gleiche Vol. Lauge vom spec. Gew. = 1,34 und Wasser) auf 96°. — Glukose löst sich unter Wasseraustritt mit Anilin. — Wird durch Hefe in Alkoholgährung

Hierbei zerfällt die Hauptmenge der Glukose in CO_2 und Alkohol. $C_6H_{12}O_6 \rightarrow C_2H_5OH + 2CO_2$. Daneben entstehen Fuselöl (Isoamylalkohol und Homologe), Bernsteinsäure und Glycerin (PASTEUR, *A. ch.* [3] 58, 323). In Gegenwart von faulem Käse oder Base (Kreide, Zinkweiß, Eisenfeile), welche die freiwerdende Säure abstumpft, geht Glukose der Milchsäuregährung, die schließlich in Buttersäuregährung übergeht.

Reinigung und Bestimmung der Glukose. 1. Mit Kupferoxyd. 1 Mol. wasserfreie Glukose reducirt, in 1 proc. Lösung, 5,26 At. Kupferoxyd aus unverdünnter FEHLING'scher Lösung und 5,055 At. CuO bei Anwendung vierfach verdünnter FEHLING'scher Lösung (SOXHLET, *J. pr.* [2] 21, 255). Um daher zu übereinstimmenden Resultaten zu kommen, muss stets möglichst die gleiche Concentration eingehalten werden. Die Lösung der Glukose sei eine einprocentige. In einer Schale mischt man gleiche Volume theilung (= 35,244 g Kupfer in 2 Litern) und frisch bereitete, alkalische Seignettesalzlösung (173 g Salz, 400 cem Wasser, 100 cem Natronlauge, enthaltend 516 g $NaOH$) erhitzt zum Kochen, gießt 50 cem Glukoselösung hinzu, kocht 2 Min. lang und filtrirt durch ein großes Faltenfilter. Das Filtrat wird mit Essigsäure angesäuert und mit Natriumacetat auf Kupfer geprüft. Der Versuch wird nun so oft, in immer engeren Concentrationen wiederholt, bis bei einem Versuche ein kupferfreies, bei dem anderen ein eben noch kupferhaltiges Filtrat resultirt (SOXHLET, *J. pr.* [2] 21, 254). — Nach ALLIHS (*J. pr.* [2] 21, 254) bereitet man eine Kupferlösung mit 34,6 g Kupfervitriol in 500 cem und eine Weinsäurelösung durch Auflösen von 173 g Seignettesalz, 125 g KOH und Wasser in 500 cem. Je 30 cem Kupferlösung und Weinsäurelösung werden gemischt, mit Wasser verdünnt, zum Kochen erhitzt und 25 cem der höchstens einprocentigen Glukoselösung zugesetzt. Man kocht auf, filtrirt das Kupferoxydul auf einem Asbestfilter, wäscht im Wasserstoffstrome und wägt das Kupfer. Beträgt die gefundene Kupfermenge x so ist das Gewicht der Glukose $Y = 2,5647 + 2,0522x + 0,0007576x^2$.

Quecksilbersalzen. Eine mit Natronlauge versetzte Cyanquecksilberlösung kocht man mit Glukose zu metallischem Quecksilber reducirt. 1 Thl. wasserfreie Glukose reducirt 4 Thle. Cyanquecksilber (KNAPP, *J.* 154, 252). Statt Cyanquecksilber kann besser Jodquecksilber an. 18 g Jodquecksilber HgJ_2 werden in 25 g Wasser und Wasser gelöst, 80 g Aetzkali hinzugegeben und mit Wasser auf 1 Liter verdünnt. 40 cem dieser Lösung (= 0,1342 g Glukose; SACHSSE, *J.* 1877, 1087) erhitzt man in einer Schale zum Kochen und lässt aus einer Bürette die Glukoselösung zutropfen, bis das Quecksilber reducirt ist. Um Letzteres zu erkennen, bringt man von Zeit zu Zeit Tropfen der Lösung zu einer Lösung von Zinnsalz $SnCl_2$ in Natronlauge. So lange noch Quecksilbersalz vorhanden ist, entsteht ein schwarzer oder brauner Niederschlag (SACHSSE, *Fr.* 16, 121). — SOXHLET (*J. pr.* [2] 21, 300) ermittelte die Bedingungen unter welchen die Titration mit Quecksilberlösung zuverlässige Resultate liefert. ZER, (*Fr.* 17, 381) empfiehlt, eine mit $NaCl$ versetzte Lösung von Quecksilberoxyd mit Glukose zu kochen und den Niederschlag von Calomel zu wägen. 2 Mol. Glukose reduciren 9 Mol. Quecksilberoxyd, oder 1 g Glukose reducirt 5,4 g HgO und 5,4 g Hg_2Cl_2 .

Wismuthoxyd. Kocht man Glukose mit Natriumlösung und setzt etwas basisches Wismuthnitrat hinzu, so erfolgt eine Ausscheidung von schwarzem Wismuth (R. *J.* 1857, 609). Da Harnsäure und Kreatinin die Wismuthlösung nicht reduciren, aber eine alkalische Kupferlösung, so ist die BÖTTGER'sche Reaktion besonders zum Nachweise von Glukose im Harn. Nur hat man die Gegenwart von Albuminen u. a. Körpern zu berücksichtigen, welche beim Kochen mit Wismuthlösung einen schwarzen Niederschlag von Schwefelwismuth erzeugen können. Man bereitet sich eine Lösung von frisch gefälltem basischen Wismuthnitrat in heißer Jodkaliumlösung unter Zusatz von etwas Salzsäure. Der zu untersuchende Harn wird mit Salzsäure angesäuert und mit überschüssiger Wismuthlösung versetzt, wodurch alle Albuminate gefällt werden. Man filtrirt, übersättigt das Filtrat mit Kali und erhitzt zum Kochen, um das gefällte Wismuthoxyd abzufiltriren (BRUECKE, *Fr.* 15, 101).

Erwärmt man eine mit etwas Natron versetzte Glukoselösung auf 90°, giebt ein Paar

Tropfen Pikrinsäurelösung (1:250) hinzu und erhitzt zum Kochen, so entsteht rothe Färbung (Bildung von Pikraminsäure) (BRAUN, *Fr.* 4, 187). Levulose und Zucker geben die gleiche Reaktion, nicht aber Rohrzucker und Mannit.

Eine durch Soda schwach alkalisch gemachte Indigolösung wird beim Koch Glukose entfärbt (MULDER). Die Reaktion ist weniger empfindlich, als jene mit Fehscher Lösung (NEUBAUER, *Fr.* 1, 378).

5. Eine alkalische (intensiv grüngelb gefärbte) Lösung von rothem Blutlauge wird beim Kochen mit Glukose entfärbt, weil sich gelbes Blutlaugensalz bildet (GZ *J.* 1859, 698; STAHLSCHEIDT, *B.* 1, 141).

6. Gehalt der Früchte an Glukose. In den nachfolgenden Tabellen ist die Gesamtmenge des (Kupferoxyd reducirenden) Zuckers angegeben. Dieselbe drückt den Gehalt der Früchte an Invertzucker (Glukose und Levulose) aus.

1. FRESSENIUS, *A.* 101, 219. Die freie Säure ist als Aepfelsäure berechnet.

2. BUIGNET, *A. ch.* [3] 61, 233.

Gehalt des getrockneten Obstes an Zucker, Wasser und Säure: SESTINI, *J.* 1861, 100 Thle. Früchte enthalten:

| | Invertzucker | | Rohrzucker. | Säure. | |
|-----------------------------------|--------------|---------|-------------|-----------|---------|
| | FRESENIUS | BUIGNET | BUIGNET | FRESENIUS | BUIGNET |
| Pflirsche | 1,57 | 1,07 | 0,92 | 0,67 | 0,5 |
| Aprikosen | 1,80 | 2,74 | 6,04 | 1,09 | 1,1 |
| Pflaumen | 2,12 | — | — | 1,30 | — |
| Reineclauden | 3,12 | 4,33 | 1,23 | 0,91 | 1,1 |
| Mirabellen | 3,58 | 3,43 | 5,24 | 0,58 | 1,1 |
| Himbeeren | 4,00 | 5,22 | 2,01 | 1,48 | 1,1 |
| Brombeeren | 4,44 | — | — | 1,19 | — |
| Erdbeeren | 5,73 | 5,86 | 0 | 1,31 | 0,5 |
| Heidelbeeren | 5,78 | — | — | 1,34 | — |
| Johannisbeeren (weiss und roth) . | 6,10 | 6,40 | 0 | 2,04 | 1,1 |
| Zwetschen | 6,26 | — | — | 0,89 | — |
| Stachelbeeren | 7,15 | — | — | 1,45 | — |
| Rothbirnen | 7,45 | 7,16 | 0,68 | 0,07 | 0,5 |
| Aepfel (Reinette) | 8,37 | 5,82 | 0,43 | 0,75 | 0,5 |
| Sauerkirschen | 8,77 | — | — | 1,28 | — |
| Maulbeeren | 9,19 | — | — | 1,86 | — |
| Süßkirschen | 10,79 | 8,25 | 0 | 0,62 | 0,5 |
| Trauben (Rheingau) | 14,93 | — | — | 0,74 | — |
| „ (v. Fontainebleau) | — | 9,42 | 0 | — | 0,5 |
| „ (Gewächshaus) | — | 17,26 | — | — | 0,5 |
| Ananas | — | 1,98 | 11,33 | — | 0,5 |
| Citronen | — | 1,06 | 0,41 | — | 4,5 |
| Orangen | — | 4,36 | 4,22 | — | 0,5 |

Bestimmungen von Zucker und Säure in 43 verschiedenen Aepfelsorten: *Tafel Bl.* 27, 401.

Anwendung der Glukose. Hauptsächlich zur Weinbereitung. — Gallisirter saurer Traubenmost wird durch Verdünnen mit Wasser auf den normalen Säuregehalt gebracht und dann Glukose zugegeben. — Petiotisiren. Die Trester werden mit Wasserlösung übergossen und der Gährung überlassen. — Als Ersatz von Malz in der Brauerei und Branntweinbrennerei, als Ersatz von Honig in der Zuckerbäckerei, Fabrikation von Zuckercouleur (Braunfärben des Cognacs, Rums, der Liqueure, etc. u. s. w.).

Verbindung der Glukose. Natriumglukosat $C_6H_{11}O_6.Na$. *Darstellung.* Fällen einer Lösung von Glukose in absolutem Alkohol mit Natriumalkoholat (HÖNIG, *FELD*, *B.* 10, 1871). — Aeufserst hygroskopisches Pulver. Verliert bereits unter 100° Wasser und hinterlässt braunes, amorphes $C_6H_7O_4.Na$. — $2C_6H_{11}O_6.NaCl + H_2O$. Bei Verdunsten einer Lösung von (1 Mol.) NaCl und (2 Mol.) Glukose (CALLOUD; *Bull. A.* 14 316; 31, 195; ERDMANN, LEHMANN, *A.* 28, 334; 30, 73; PELIGOT, *A.* 30, 72). Verdunsten von diabetischem Harn. — Krystallisirt bei gewöhnlicher Temperatur in Krystallen des rhombischen (PASTEUR, *J.* 1850, 534; *J.* 1856, 641), des hexagonalen (KOBELL, *J. pr.* 28, 489; *J.* 1856, 642; SCHABUS, *J.* 1854, 620). Spec. Gew. = 1,56 (HUNT, *J.* 1855, 672), = 1,55 — 1,59 (BOEDECKER, *J.* 1860, 17). — 1 Thl. löst 0,66 Thln. Wasser von 20° ; Kochsalz vermindert die Löslichkeit in Wasser (ANTHON, *J.* 472). — $C_6H_{11}O_6.NaCl + \frac{1}{2}H_2O$. Bei langsamem Verdunsten eines mit NaCl gesättigten

Harns erhielt STÄDELER (*J.* 1854, 621) verschiedene Doppelsalze, am meisten die aus gleichen Molekülen. Doch scheint auch eine Verbindung $C_6H_{12}O_6 \cdot 2NaCl$ zu $2C_6H_{12}O_6 \cdot NaBr$. Rhomboëdrische Krystalle (aus Alkohol) (STENHOUSE, *A.* 129, $C_6H_{12}O_6 \cdot NaBr$. *Bildung.* Beim Zersetzen von Natriumglukosat mit alkoholischer HCl (HÖNIG, ROSENFELD, *B.* 10, 872). — Blättrige Krystalle. — $C_6H_{12}O_6 \cdot CaO$. *Darstellung.* Durch Fällen einer Lösung von Aetzkalk in Glukose mit Alkohol (SOUBEIRAN, *Landbuch*, 7, 761). — $4C_6H_{12}O_6 \cdot 3BaO$. *Darstellung.* Wie die Kalkverbindung (*A.* 30, 73; SOUBEIRAN); — $(C_6H_{12}O_6)_2 \cdot Ba$. In Wasser leicht lösliches Pulver. (*A.* 83, 138). — $C_6H_{12}O_6 \cdot Pb_2$. *Bildung.* Beim Fällen von Glukose mit ammoniakalischer Zuckerlösung (SOUBEIRAN). Ist $(C_6H_{12}O_6)_2 \cdot Pb \cdot 2PbO$ zusammengesetzt (PELIGOT, *A.* 30, 84). — $C_6H_{12}O_6 \cdot 5CuO$. Mengt man ein Gemisch von 10 Mol. Glukose, Kupfersulfat und 10 Mol. NaOH, so entsteht ein Niederschlag, der alles Kupfer und Natrium der Lösung enthält. Der Niederschlag löst sich in Natronlauge und scheidet beim Erhitzen alles Kupfer als Cu_2O aus (SALKOWSKY, *M.* 12, 98). — $C_6H_{12}O_6 \cdot 4CuO$ (SALKOWSKY, *M.* 3, 79). — $C_6H_8Cu_2O_6 + 2H_2O$. *Darstellung.* Man löst 2 Thle. Glukose und Natriumalkali in Wasser, fügt Kupferacetat hinzu, so lange der Niederschlag sich löst, filtrirt das Filtrat mit 200 g starken Alkohol (FILLETI, *B.* 8, 441). — Blaue Flocken, löslich in Wasser und Alkalien.

Glukose. *Bildung.* Beim Behandeln von Glukose mit Salpeterschwefelsäure (SALKOWSKY, *M.* 1868, 532). — Fast unlöslich in Wasser, in jedem Verhältniss löslich in Aether.

Glukoseschwefelsäure $(C_6H_{12}O_6)_4 \cdot SO_3$ (?). *Bildung.* Beim Lösen von 1 Thl. Glukose in 1 $\frac{1}{2}$ Thln. kaltem Vitriolöl (PELIGOT, *A.* 30, 79). — Sehr unbeständig, beim Erwärmen leicht in Glukose und Schwefelsäure. Die Salze sind fast alle unlöslich. — $(C_6H_{12}O_6)_4 \cdot SO_3 \cdot 4PbO$ (?). *Bildung.* Beim Fällen der Lösung eines Glukosesalzes mit Bleiessig.

Glukosetrischwefelsäure $C_6H_{12}S_3O_{15} = C_6H_8O_5(HSO_4)_3$. *Bildung.* Bei 24 Stunden einer wässrigen Lösung von Glukosetetraschwefelsäure (CLAESON, *J. pr. Chem.* 1868, 186). — Die Salze gleichen ganz denen der Tetrasäure, haben aber ein geringeres Oxydationsvermögen. Sie werden von Chamäleonlösung nur langsam oxydirt. $(H_2S_3O_{15})_2 + 2H_2O$.

Glukosetetraschwefelsäure $C_6H_{12}S_4O_{16} = C_6H_8O_5(HSO_4)_4$. *Bildung.* Das Chlorid $C_6H_{12}S_4O_{16} \cdot Cl$ scheidet sich bei einigem Stehen einer Lösung von Glukose, Stärke, Cellulose oder Milchzucker in Schwefelsäurechlorid $OH \cdot SO_2 \cdot Cl$ aus (CLAESON, *J. pr.* [2] 20, 18). — Dieses Chlorid bildet viereckige Prismen. Es ist stark zerfließlich und löst sich unter Wärmeentwicklung und Abscheidung von HCl und H_2SO_4 in Wasser. Beim Erwärmen mit Wasser wird Glukose ausgeschieden. — Behandelt man das Chlorid mit kaltem Wasser, so entsteht die sehr unbeständige Glukosetetraschwefelsäure, deren Salze amorph, in Wasser äußerst leicht löslich, in Alkohol unlöslich sind.

Glukosephosphorsäure $C_6H_{12}O_6 \cdot HPO_3$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von $POCl_3$ auf Glukose (AMATO, *B.* 4, 413). — $Na_2 \cdot C_6H_{12}O_6 \cdot PO_3$. Sehr hygroskopisch, leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. — $Pb_2 \cdot C_6H_{12}O_6 \cdot PO_3$; — $PbO \cdot (C_6H_{12}O_6)_2 \cdot PO_3$.

Glukosylglukose $C_{10}H_{18}O_5 = C_6H_8(C_2H_5O)_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Rohrzucker mit Bromäthyl und Kali auf 100° (BERTHELOT, *A. ch.* [3] 60, 103). — Flüssig, fast unlöslich in Wasser. Reducirt FEHLING'sche Lösung. Zerfällt beim Behandeln mit verdünnter Schwefelsäure in Glukose und Weingeist.

Glukosediacetat $C_{10}H_{18}O_7 = C_6H_{10}(C_2H_3O)_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Glukose mit Essigsäureanhydrid (SCHÜTZENBERGER, NAUDIN, *Bl.* 12, 204). Das in Wasser unlösliche Reaktionsprodukt (s. Triacetat) ist Diacetat. — Hellgelb, amorph. Unlöslich in Benzol, löslich in Alkohol, sehr leicht löslich in Wasser.

Glukosetriacetat $C_{12}H_{18}O_9 = C_6H_8(C_2H_3O)_3$. *Bildung.* Beim Kochen von 1 Thl. Glukose mit 2 $\frac{1}{2}$ Thln. Essigsäureanhydrid (SCHÜTZENBERGER, NAUDIN, *Bl.* 12, 204). Das Triacetat wird im Wasserbade verdunstet und der Rückstand mit Benzol ausgekocht. Es scheidet sich nur das Triacetat. — Amorph, bitter schmeckend. Löslich in Wasser, Benzol. Giebt beim Erhitzen mit überschüssigem Essigsäureanhydrid auf 100° eine amorphe Masse von Oktacetyldiglukose $C_{12}H_{14}(C_2H_3O)_4O_{11}$ (S. 581).

Glukospentacetat $C_{14}H_{22}O_{11} = C_6H_4(C_2H_3O)_5$. [Ist wohl eher als Pentacetat $C_6H_4(C_2H_3O)_5$ zu bezeichnen]. *Bildung.* Bei 50stündigem Erhitzen von Rohrzucker oder entwässertem Rohrzucker mit Eisessig auf 100° (BERTHELOT, *A. ch.* [3] 60, 98). — Flüssig; löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Äußerst bitter schmeckend. Reducirt FEHLING'sche

Lösung. Zerfällt beim Behandeln mit verdünnter Schwefelsäure oder mit alkohol Salzsäure in Essigsäure und Glukose.

Acetochlorhydrose $C_{14}H_{19}ClO_9 = C_6H_7(C_2H_3O)_4O_5Cl$. *Bildung.* Beim Ueber von (1 Mol.) wasserfreier Glukose mit (5 Mol.) Chloracetyl. Das Produkt wird in aufgenommen, die Lösung mit Soda geschüttelt und dann verdampft (COLLEY, Z. 250). — Halbflüssig. Krystallisirt zuweilen. Bitter schmeckend. Unlöslich in W fast unlöslich in Benzol, wenig löslich in CS_2 , leicht in Alkohol, Aether und Destillirt im Vacuum theilweise unzersetzt. Rechtsdrehend. Giebt an alkoholische Lösung alles Chlor ab. Reducirt FEHLING'sche Lösung. Regenerirt, beim Erhitzen Wasser, Glukose.

Acetonitrose $C_{14}H_{19}NO_{12} = C_6H_7(C_2H_3O)_4(NO_3)O_5$. *Bildung.* Beim Eintragen Acetochlorhydrose in 15–20 Thln. kalter, rauchender Salpetersäure und Fällen der I nach mehreren Stunden mit Eiswasser (COLLEY, J. 1873, 833). — Schiefe Prismen oder rhombische Tafeln (aus Aether und Alkohol). Spec. Gew. = 1,3478 bei 18°. Schmelz 145°. Rechtsdrehend. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Aether.

Dibutyrat $C_{14}H_{22}O_7 = C_6H_8(C_4H_7O)_2O_5$. *Bildung.* Aus Glukose oder Rohr und Buttersäure bei 100° (BERTHELOT, A. ch. [3] 60, 96). — Sehr bittere Flüssigkeit. löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether.

Distearat $C_{42}H_{78}O_7 = C_6H_8(C_{18}H_{35}O)_2O_5$. *Bildung.* Aus wasserfreier Glukose Stearinsäure bei 120° (BERTHELOT). — Wachsartig. Löslich in absolutem Alkohol leicht in Aether. Reducirt FEHLING'sche Lösung.

Glukosan $C_6H_{10}O_5$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Glukose auf 170° (GÉLÉ, 1860, 510). — Farblos. Kaum süß schmeckend. Löslich in Wasser und Alkohol (1862, 472). Nicht gährungsfähig. Geht beim Behandeln mit verdünnten Säuren in Glukose über.

Anhang:

Phlorose $C_6H_{12}O_6 + H_2O$. *Bildung.* Bei der Zerlegung von Phloridzin mit verdünnter Schwefelsäure (HESSE, A. 176, 114; 192, 173). Wurde früher für Glukose gehalten (STAS, A. 30, 200). — Krystallisirt und verhält sich im Allgemeinen ganz wie Glukose, zeigt nur ein geringeres ($\frac{5}{6}$) Drehungsvermögen, und gelingt es nicht, ein krystallisiertes Anhydrid darzustellen.

Der bei der Spaltung von „Glukosiden“ erhaltene Zucker wurde meist mit Glukose identificirt. In einigen Fällen scheinen aber bloß isomere Modifikationen erhalten worden zu sein. So ist die Glukose aus Aesculin $C_6H_{12}O_6 + \frac{1}{2}H_2O$ (beide zusammengesetzt (ROCHLEDER, SCHWARZ, A. 87, 186). — Aus Robinin erhielten ZWEIFEL und DRONKE (A. Spl. 1, 270) einen amorphen, nicht gährungsfähigen, aber CuO reducirenden Zucker $C_6H_{12}O_6$. — Ganz ebenso verhält sich der Zucker aus Rutin (ZWEIFEL und DRONKE, A. 123, 145).

2. Levulose (Fruchtzucker). *Vorkommen.* Sehr verbreitet im Pflanzenreich, namentlich in Früchten, stets neben Glukose und zuweilen neben Rohrzucker und Honig. — *Bildung.* Rohrzucker zerfällt beim Kochen mit verdünnten Mineralen in ein äquivalentes Gemisch von Glukose und Levulose (DUBRUNFAUT, J. 1837, 792; 1849, 464). Man kann daher annehmen, dass in den Früchten der Rohrzucker die Muttersubstanz ist, aus welcher Glukose und Levulose entstehen. Der primitiv gebildete Rohrzucker würde beim Reifen der Früchte in Glukose und Levulose zerfallen (BUIGNET, A. ch. [3] 61, 233). Allein in den Orangen (mit saurem Saft) überwiegt die Menge des Rohrzuckers beim Reifen zu und jene des Invertzuckers ab (BERTHELOT, BUIGNET, J. 1860, 539). Die Umwandlung des Rohrzuckers in Invertzucker in den Früchten ist jedenfalls unabhängig von dem Säuregehalte der Früchte: in den Trauben mit geringem Säuregehalt, überwiegt der Invertzucker, und selbst in der sauersten Citrone, besteht $\frac{1}{4}$ des Gesamtzuckers aus Rohrzucker (BUIGNET). — Levulose entsteht, neben einer inaktiven Zuckerart, beim Behandeln von Sinistrin $C_6H_{10}O_5$ mit verdünnter Schwefelsäure. — Inulin $C_6H_{10}O_5$ wird von verdünnter Schwefelsäure vollständig in Levulose übergeführt (DUBRUNFAUT, J. 1856, 673). — *Darstellung.* Zur Darstellung von Levulose und Trennung von der Glukose benutzt man die Fähigkeit der Levulose, mit Kalium eine unlösliche Verbindung zu bilden. Man löst 10 Thle. Invertzucker in 100 Thln. Wasser und allmählich unter Eiskühlung 6 Thle. gepulvertes Kalkhydrat hinzu. Den ausgeschiedenen Niederschlag presst man ab und zerlegt ihn durch CO_2 (Schwefelsäure oder Oxalsäure) (DUBRUNFAUT, Bl. 13, 350). — Darstellung nach GIRARD: Bl. 33, 154. — Der aus Rohrzucker bereitete Invertzucker, und ebenso Honig, bleiben beim Aufbewahren im Dunkeln sehr lange unverändert. Im Lichte erfolgt aber rasch die Ausscheidung von Glukose, und zwar um so schneller, je mehr das Licht ist (SCHEIBLER, J. 1863, 574).

neckt ebenso süß wie Rohrzucker. Stark linksdrehend; das Drehungsvermögen mit steigender Temperatur rasch ab (DUBRUNFAUT, *C. r.* 42, 901). — Weniger löslich als Glukose. — Geht beim Erhitzen auf 170° in Levulose über. — Giebt bei der Oxydation mit Salpetersäure Traubensäure, aber keine Oxalonsäure (NEMANN, *J.* 1863, 381). — Bei der Oxydation mit Chlor und Silberoxyd Oxalonsäure (HLASIWETZ, HABERMANN, *A.* 155, 130). — Wird von Natriumcyanid übergeführt. — Bei längerem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in $C_3H_4O_3$ und beim Kochen mit Kalk und Wasser viel Saccharinsäure entsteht.

Bestimmung der Levulose neben Glukose. Man bestimmt den Gehalt mit FEHLING'scher Lösung und beobachtet hierauf das optische Drehungsvermögen des Gemenges. Für gelbes Licht (und bei 14°) ist das Drehungsvermögen der Glukose $= +53,1^\circ$ und jenes der Levulose $= -100^\circ$ (NEUBAUER, *B.* 10, 827; rechnerisch daselbst.)

Bildung der Levulose $C_6H_{11}O_6Na$. *Darstellung.* Beim Versetzen einer Glukoselösung mit Natriumalkoholat (HÖNIG, ROSENFELD, *B.* 12, 46). — Weniger löslich in absolutem Alkohol. — $C_6H_{11}O_6 \cdot 3CaO$ (DUBRUNFAUT, *J.* 1849, 464). — Unlöslich in Wasser. Wasser löst davon weniger als 0,003. Leicht zersetzbar durch heißes Wasser (DUBRUNFAUT, *J.* 1869, 745).

$C_6H_{10}O_5$. *Bildung.* Entsteht, neben Glukose, bei raschem Erhitzen von $C_{12}H_{22}O_{11}$ auf 160° . $C_{12}H_{22}O_{11} = C_6H_{12}O_6 + C_6H_{10}O_5$ (GÉLIS, *J.* 1859, 547). — Löst sich in wässriger Lösung in Wasser, so wird durch Hefe nur die Glukose in Gährung übergeführt; Levulose bleibt unverändert zurück. — Syrup, schwach rechtsdrehend. — Geht mit Wasser, rascher mit verdünnten Säuren, in Levulose über.

Levulinschwefelsäure $C_6H_8O_7(HSO_4)_4$. *Bildung.* Beim Lösen von Inulin in Schwefelsäurechlorid SO_2HCl (CLAESSENS, *J. pr.* [2] 20, 27). — Die freie Säure ist sehr schwer löslich. — Zerfällt beim Erwärmen mit Wasser in H_2SO_4 und Levulose.

(Galaktose) $C_6H_{12}O_6$. *Bildung.* Entsteht, neben Glukose, bei Einwirkung von Milchsäure auf ein Gemisch von 1 Vol. verdünnter Schwefelsäure mit 2 Vol. Wasser (FUDAKOWSKY, *Z.* 8, 68; *B.* 9, 42; *B.* 11, 1069). Beim Erhitzen des linksdrehenden arabischen Gummi mit verd. Schwefelsäure, neben einer Menge Glukose, entsteht auch Galaktose (SCHEIBLER, *B.* 1, 58, 108; 6, 612; MARTIN, *Sachsse. Phytochemische Studien* [1880] S. 76; KILIANI, *B.* 13, 2304). — *Darstellung.* Aus Milchzucker kocht man mit verdünnter Schwefelsäure, sättigt die Flüssigkeit mit Kalk, verdunstet. Erst krystallisiert Galaktose, deren Abscheidung man durch Alkohol befördert. Zur Trennung der Laktose von Glukose benutzt man die Löslichkeit der Glukose in absolutem Alkohol (FUDAKOWSKY; vgl. SOXHLET, *B.* 11, 1069). — Aus Gummi arabicum. Man kocht 18 Stunden lang 1 Thl. Gummi mit 8 Thln. 2procentiger Schwefelsäure, neutralisiert die Flüssigkeit mit Kalk, verdunstet bis zum Syrup und fügt das 3fache Vol. Alkohol (90%) hinzu. Man filtriert ein organisches Baryumsalz aus, das man abfiltriert. Das Filtrat wird mit Wasser verdünnt, den man über Schwefelsäure stellt (KILIANI).

Physikalische Eigenschaften. Schmelzp.: 130° (MARTIN); 160° (SCH.); $142-144^\circ$ (KILIANI). Leicht löslich in heißem Wasser, vielweniger in kaltem. Unlöslich in Äther und Aether. Weniger süß als Rohrzucker. Bräunt sich beim Kochen mit verd. Erden. — Reduciert in 1procentiger Lösung 4,9 At. CuO aus unverdünnter Lösung und 4,7 At. CuO aus vierfach verdünnter FEHLING'scher Lösung. Rechtsdrehend. Für eine wässrige Lösung, die p Gewichtsprocente Galaktose enthält, gilt die Formel $[\alpha]_D = 83,883 + 0,0785 p - 0,209 t$ (MEISSEL, *J. pr.* [2] 22, 100). — Gährt nicht mit Hefe. Wird von Ag_2O zu Glykolsäure, Oxalsäure und Laktonsäure oxydiert; von $FeCl_3$ zu $FeCl_2$. Gew. = 1,2) zu Schleimsäure (KILIANI). Bei der Reduktion mit Natrium entsteht Dulcitol (BOUCHARDAT, *A. ch.* [4] 27, 79). Verhält sich gegen Jod- und Indigolösung ganz wie Glukose. — Verbindet sich mit Kochsalz. — In ammoniakalischer Bleizuckerlösung nur unvollständig gefällt. Kann aus einer wässrigen Lösung in Alkohol (von 90%) durch alkoholisches Kali völlig ausgefällt werden. Gew. der wässrigen Lösungen: MEISSEL.

Bestimmung. Wird durch Fällen einer Lösung von Galaktose in verdünntem Holz-

schacher Barytlösung erhalten. Amorph. *Bestimmung.* Wird durch Fällen einer Lösung von Galaktose in verdünntem Holzschacher Barytlösung erhalten. Amorph. *Bestimmung.* Wird durch Fällen einer Lösung von Galaktose in verdünntem Holzschacher Barytlösung erhalten. Amorph.

Bestimmung der Galaktose neben Glukose. Man bestimmt den Gehalt mit FEHLING'scher Lösung und beobachtet hierauf das optische Drehungsvermögen des Gemenges. Für gelbes Licht (und bei 14°) ist das Drehungsvermögen der Glukose $= +53,1^\circ$ und jenes der Galaktose $= -100^\circ$ (NEUBAUER, *B.* 10, 827; rechnerisch daselbst.)

Bildung der Galaktose $C_6H_{11}O_6Na$. *Darstellung.* Beim Versetzen einer Glukoselösung mit Natriumalkoholat (HÖNIG, ROSENFELD, *B.* 12, 46). — Weniger löslich in absolutem Alkohol. — $C_6H_{11}O_6 \cdot 3CaO$ (DUBRUNFAUT, *J.* 1849, 464). — Unlöslich in Wasser. Wasser löst davon weniger als 0,003. Leicht zersetzbar durch heißes Wasser (DUBRUNFAUT, *J.* 1869, 745).

$C_{12}H_{22}O_{11} = C_6H_{12}O_6 + C_6H_{10}O_5$. *Bildung.* Bei 24stündigem Erhitzen von $C_{12}H_{22}O_{11}$ auf 160° . $C_{12}H_{22}O_{11} = C_6H_{12}O_6 + C_6H_{10}O_5$ (GÉLIS, *J.* 1859, 547). — Löst sich in wässriger Lösung in Wasser, so wird durch Hefe nur die Glukose in Gährung übergeführt; Levulose bleibt unverändert zurück. — Syrup, schwach rechtsdrehend. — Geht mit Wasser, rascher mit verdünnten Säuren, in Levulose über.

1 Thle. Galaktose mit 6—8 Thln. Essigsäureanhydrid auf 160°. — Gummiartig. bei 62° und schmilzt bei 66—67°.

4. Cerasinose $C_6H_{12}O_6$. *Bildung.* Ist das erste Umwandlungsprodukt der Säure $C_{12}H_{22}O_{11}$ aus Kirschgummi (MARTIN, *Sachsse*, *Phytochemische Untersuchungen* Leipzig 1880 S. 78). — Krystalle. Erweicht und bräunt sich schon unter 100°. hygroskopisch. 100 Thle. Cerasinose reduciren 200 Thle. CuO (100 Thle. A reduciren 225 Thle. CuO). $[\alpha]_D = +89,09^\circ$. Die feste Cerasinose geht bei längerem Bewahren (1½ Jahre) vollständig in Arabinose über. Dieselbe Umwandlung erfolgt in 2 Stunden beim Erwärmen mit salzsäurehaltigem Wasser auf 100°.

5. Sorbin $C_6H_{12}O_6$. *Bildung.* Bei der Gährung von Vogelbeersaft (*Sorbus a* (PELOUZE, A. 83, 47). Ist im Saft reifer Vogelbeeren nicht enthalten (BYSCHL 664). Wird die im Saft enthaltene Aepfelsäure vor der Gährung entfernt, man nachher kein Sorbin (DELFFS, J. 1871, 799). DELFFS betrachtet dabei Säure als die Muttersubstanz des Sorbins. Nun ist aber im Vogelbeersaft eine Zuckerart aufgefunden worden, der Sorbit $C_6H_{14}O_6$, der sich vom Sorbin um Wasserstoff unterscheidet, also ebenso wie der Mannit von der Glukose. Viel daher Sorbit die Stammsubstanz des Sorbins. — *Darstellung.* Der im September gesammelte Vogelbeersaft bleibt 13—14 Monate hindurch in Schüsseln sich selbst. Dann filtrirt man und verdunstet das Filtrat bis zum dicken Syrup (PELOUZE).

Rhombische Krystalle. Schmeckt so süß wie Rohrzucker. Spec. Gew. = 15°. Löslich in 1/2 Thl. Wasser; sehr wenig löslich in siedendem Alkohol. Link. Gährt nicht mit Hefe. Bräunt sich beim Erhitzen mit Alkalien. Reducirt FEHLING'Sche Lösung. — Bei der Gährung mit faulem Käse und Kreide entstehen Alkohol, M und Buttersäure (BERTHELOT, A. ch. [3] 50, 350). — Von Salpetersäure wird Oxalsäure (PELOUZE), Weinsäure und Traubensäure (DESSAIGNES, A. Spl. 2, 242) — Bei der Oxydation mit Chlor und Silberoxyd wird Glykolsäure gebildet (HABERMANN, A. 155, 129). Verbindet sich mit Kochsalz. — Wird von Blei gefällt, wohl aber nach dem Zusatz von Ammoniak.

Erhitzt man Sorbin einige Zeit auf 150—180°, so bleibt ein dunkelrother B von Sorbinsäure $C_{32}H_{36}O_{15}$ (?). Die Säure ist amorph, dunkelroth, unlöslich in Wasser und Alkohol, leicht löslich in Alkalien. Letztere Lösungen geben mit den meisten Salzen gefärbte Niederschläge z. B. $C_{32}H_{36}O_{15} \cdot 3PbO$.

6. Eucalyn $C_6H_{12}O_6 + H_2O$. *Bildung.* Entsteht, neben Glukose, beim Kochen von Melitose $C_{12}H_{22}O_{11}$ mit verdünnter Schwefelsäure (BERTHELOT, A. ch. [3] 46, 72). schwach süß. Rechtsdrehend. Gährt nicht mit Hefe (Unterschied und Trennung von Glukose). Reducirt FEHLING'Sche Lösung. Bräunt sich mit Alkalien. Liefert bei Oxydation mit Salpetersäure Oxalsäure. Wird von verdünnter Schwefelsäure verändert.

7. Inosit (Phaseomannit) $C_6H_{12}O_6 + 2H_2O$. *Vorkommen.* Im Muskel (SCHERER, A. 73, 322), namentlich im Herzmuskel (SOKOLOW, A. 81, 375), in den Nieren, der Leber und Milz des Ochsen (CLOËTTA, A. 99, 289); im Ochsengehirn (50 Pfund Gehirn) (MÜLLER, A. 103, 140); im Menschenharn bei Morbus Brightii (und im Harn Gesunder bei übermäßiger Wasserzufuhr (KÜLZ, Fr. 16, 135). — In grünen Schnittbohnen (unreife Früchte von *Phaseolus vulgaris*) (VOHL, A. 99, 125); in grünen Schoten und unreifen Samen der Gartenerbse, in den unreifen Früchten von Acacie, in den Sprossen der Kartoffeln, in dem grünen Kraut und den Beeren des Spargels u. s. w. (MARMÉ, A. 129, 222). In den Blättern von *excelsior* (GINTL, J. 1868, 800; 50 Pfund Blätter liefern 10 g Inosit); im Traubenlaub (HILGER, A. 160, 334); im jungen Weinlaub, aber nicht in den während des Winters gesammelten Blättern (NEUBAUER, Fr. 12, 45); in den Walnussblättern (TANRET, Bl. 29, 74). — *Darstellung.* Aus Fleisch. Man erschöpft Herzmuskel, Ochsenleber mit Wasser, setzt etwas Essigsäure hinzu, erhitzt zum Kochen und filtrirt. Das Filtrat wird mit Bleizucker, filtrirt und fällt nun den Inosit durch Bleiessig aus. Der Niederschlag wird unter Wasser mit H_2S zerlegt, die wässrige Lösung concentrirt und mit Alkohol versetzt (CLOËTTA). — Aus Bohnen, Traubensaft u. s. w. Man neutralisirt den wässrigen Saft mit Baryt, fällt mit Bleizucker und das Filtrat davon mit Bleiessig. — Die concentrirte Lösung versetzt man mit einem Gemisch von 10 Thln. Alkohol und 1 Thle. Aether.

Monokline Krystalle (ZEPHAROVICH, J. 1868, 800). Verwittert an der Luft. Spec. Gew. = 1,535 (TANRET, VILLIERS, Bl. 31, 138). Verliert das Krystallwasser. Schmilzt bei 150—160° (VOHL), bei 210° (SCHERER). Optisch-inaktiv. — Löslich in

Wasser von 24° (CLOËTTA). 100 Thle. der gesättigten wässrigen Lösung halten bei 19° 14,25 Thle. krystallisirten Inosit (Spec. Gew. dieser Lösung = 1,0548) (VOHL, A. 105, 330). Spec. Gew. der gesättigten wässrigen Lösung bei 10,5° = 1,028; dieselbe hält 6,35% wasserfreien Inosit (GINTL). Wenig löslich in kaltem Weingeist, unlöslich in absolutem Alkohol und Aether. Schmeckt süß. Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung; bräunt sich nicht beim Kochen mit Alkalien; wird durch Kochen mit verd. Schwefelsäure nicht verändert. — Gährt nicht mit Hefe. Mit faulem Käse oder Fleisch und Kreide in Berührung, geht es aber in Buttersäure und gewöhnliche Milch-säure über (SCHERER; HILGER; VOHL, B. 9, 984). — Bei der Oxydation mit Salpetersäure entsteht Oxalsäure. — Wird von Bleizucker nicht gefällt; mit Bleiessig erfolgt aber die Ausscheidung einer durchsichtigen Gallerte, die nach wenigen Augenblicken kleisterartig wird und nach dem Trocknen über Schwefelsäure im Vacuum der Formel $2C_6H_{12}O_6 \cdot 5PbO$ (?) entspricht (CLOËTTA).

Reaktionen auf Inosit. Man verdampft ein Gemisch von Inosit und Salpetersäure auf dem Platinbleche fast bis zur Trockne, übergießt den Rückstand mit NH_3 und etwas $CaCl_2$ und verdunstet abermals vorsichtig zur Trockne. Es hinterbleibt ein rosenrother Fleck (SCHERER, A. 81, 375). — Man verdunstet eine (wässrige) Inositlösung in einer Porzellanschale bis auf wenige Tropfen und setzt einen Tropfen Quecksilbernitratlösung (wie sie bei der Liebig'schen Harnstofftitrirung benutzt wird) hinzu. Es entsteht ein gelber Niederschlag, den man auf der Schalenwand ausbreitet, und der bei weiterem vorsichtigen Erwärmen roth wird. Beim Erkalten verschwindet die Färbung, kehrt aber bei plötzlichen Erwärmen wieder. Enthält die zu prüfende Flüssigkeit (z. B. Harn) Albuminate, so sind diese zunächst durch Essigsäure auszufällen, dann schlägt man den Inosit durch Bleiessig nieder (GALLOIS, Fr. 4, 264).

Hexanitrat $C_6H_6(NO_3)_6$. *Darstellung.* Man trägt wasserfreien Inosit in gut gekühlte Salpetersäure (Monohydrat) oder in ein Gemisch von 1 Vol. Salpetersäure und 2 Vol. Schwefelsäure ein und fällt hierauf mit Wasser. Den Niederschlag krystallisirt man aus Alkohol und erhält zunächst Krystalle des Hexanitrates, während das Trinitrat gelöst bleibt (VOHL, A. 101, 330; B. 7, 106). — Rhombische Tafeln und Säulen. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. Explodirt heftig unter dem Hammer. Wird von Kalilauge schon in der Kälte unter Ammoniakentwicklung zersetzt.

Trinitrat $C_6H_6(NO_3)_3O_6$. *Bildung.* Siehe Hexanitrat. — Nadeln.

Scyllit $C_6H_{12}O_6$. *Vorkommen.* In den Organen der Plagiostomen; am reichlichsten in den Nieren des Rochen und des Hais, außerdem in der Leber dieser Thiere u. s. w. (RAEDELER, FREIBICH, J. 1858, 550). — *Darstellung.* Wie bei Inosit. — Monokline Prismen. Wasserfrei. Schmeckt schwach süßlich. Wird durch Bleiessig kleisterartig gefällt. Wasser schwerer löslich als Inosit, unlöslich in absolutem Alkohol. Wird durch Alkalien nicht gebräunt, reducirt nicht Fehling'sche Lösung. — Giebt nicht die Inositreaktion mit HNO_3 , NH_3 und $CaCl_2$.

Dambose $C_6H_{12}O_6$. *Vorkommen.* Als Monomethyläther im Borneo-Kautschuk und Dimethyläther im Gabon-Kautschuk (GIRARD, Z. 1869, 66). — *Darstellung.* Man erhitze Dambonit mit rauchender Jodwasserstoffsäure im Rohr auf 100° und fällt die gebildete Dambose durch Alkohol von 95% ab. — Sechseckige Prismen. Schmilzt bei 212° (GIRARD, J. 1873, 4). Inaktiv. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol. Sehr beständig. Wird bei 230° nicht verändert. Brom wirkt bei 160° nicht ein. Löst sich unverändert in rauchender Salpetersäure; beim Erhitzen mit Salpetersäure entsteht Oxalsäure. Wird von Alkalien nicht angegriffen. — Verbindet sich mit Basen. Wird durch ammoniakalische Bleizuckerlösung gefällt, aber nicht durch neutrale Bleizuckerlösung. Nicht gährungsfähig. Giebt mit Schwefelsäure eine Sulfonsäure.

$C_6H_{11}O_6 \cdot BaO$ (bei 110°). *Bildung.* Beim Fällen einer wässrigen Damboselösung mit einer Lösung von Baryt in Holzgeist. — Leicht veränderlicher Niederschlag. — $C_6H_{11}O_6 \cdot (Pb, PbO)$ bei 100°. *Bildung.* Durch Fällen mit alkoholischer, mit NH_3 versetzter, Bleizuckerlösung. — Wasser löslicher Niederschlag.

Monomethyläther (Bornesit) $C_6H_{11}O_6 = C_6H_{11}(CH_3O)_6$. *Vorkommen.* Im Kautschuk von Borneo (GIRARD, Z. 1871, 335). — *Darstellung.* Der Kautschuk wird in Cylindern ausgepresst und die erhaltene salzige und zuckrige Flüssigkeit verdunstet. — Vierseitige, rhombische Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser, wenig in conc. Alkohol. Schmelzp.: 79°. Sublimirt bei 205° unter geringer Zersetzung. Rechtsdrehend. Nicht gährungsfähig; reducirt nicht Fehling'sche Lösung, erlangt aber diese Fähigkeit nach dem Behandeln mit verd. Schwefelsäure. — Geht bei der Einwirkung von Salpeterschwefelsäure in eine explosive Nitroverbindung über, die sich nicht in Wasser löst, aber aus Alkohol kryst-

tallisirt und bei 30—35° schmilzt. — Zerfällt beim Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure auf 120° in Jodmethyl und Dambose.

Dimethyläther (Dambonit) $C_8H_{18}O_6 + 3H_2O = C_6H_{10}(CH_3)_2O_6 + 3H_2O$. *Vorkommen.* Im Kautschuk von Gabon, der von Lianen stammt und von den Eingeborenen n'dambo genannt wird (GIRARD). — *Darstellung.* Der Kautschuk schließt eine wässrige Flüssigkeit ein, die man durch Auspressen des Kautschuks gewinnt. Dieselbe wird in gelinder Wärme verdunstet und der Rückstand mit Alkohol ausgezogen. — Schiefe Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 195°. Sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen auf 200—210° unzerstört in langen Nadeln. Gährt nicht; wird von Alkalien und verdünnten Säuren nicht angegriffen. Reducirt nicht Fehling'sche Lösung. Zerfällt beim Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure auf 100° in Jodmethyl und Dambose. — Wird beim Erhitzen mit Salpetersäure zu Oxalsäure und Ameisensäure oxydirt. — Optisch-inaktiv. — $C_8H_{18}O_6 \cdot KI$. *Bildung.* Beim Vermischen alkoholischer Lösungen der beiden Bestandtheile. — Krystalle.

Damboseschwefelsäure $C_6H_8SO_7$ (?). *Bildung.* Beim Zusammenreiben von Dambonit mit kaltem Vitriolöl. $C_8H_{12}O_6 + H_2SO_4 = C_6H_8SO_7 + 3H_2O$ (GIRARD, Z. 1866, 65). — Die freie Damboseschwefelsäure ist ein dicker Syrup, leicht löslich in Wasser und Alkohol. Zersetzt sich an feuchter Luft unter Abgabe von Dambose. Reducirt sofort Fehling'sche Lösung. — Die Salze sind gummiartig, leicht löslich in Wasser und werden aus dieser Lösung durch Alkohol gefällt. Sie zersetzen sich nicht bei 150°. — $(C_6H_7SO_7)_2Ba$ (?).

Matezit $C_{10}H_{20}O_9$. *Vorkommen.* Im Kautschuk von Madagaskar, der von einer Liane stammt und von den Eingeborenen mateza rorina genannt wird. Der Matezit findet sich in einer wässrigen Flüssigkeit gelöst, mit welcher die Poren des Kautschuks angefüllt sind (GIRARD, Bl. 21, 220).

Krystallwarzen. Schmelzp.: 181°. Sublimirt bei 200—210°. Sehr leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol. Verhält sich ganz wie Dambonit, ist nur stark rechtsdrehend. Zerfällt beim Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure in Jodmethyl und **Matezodambose** $C_9H_{18}O_9 : C_{10}H_{20}O_9 + HJ = CH_3J + C_9H_{18}O_9$. Letztere ist isomer mit Dambonit $C_9H_{18}O_9 = 1\frac{1}{2}C_6H_{12}O_6$. Sie verhält sich auch ganz wie Dambose, ist aber in Wasser leichter löslich als Dambose, dreht schwach nach rechts und schmilzt bei 235°.

10. Phenose $C_6H_{12}O_6$. *Bildung.* Benzol verbindet sich mit unterchloriger Säure zu dem Trichlorhydrin $C_6H_6(ClHO)_3 = C_6H_9Cl_3O_3$, das beim Behandeln mit Soda in Kochsalz und Phenose zerfällt. $C_6H_9Cl_3O_3 + 3H_2O = C_6H_{12}O_6 + 3HCl$ (CARIUS, A. 136, 323). *Darstellung.* Man löst (1 Mol.) Trichlorhydrin $C_6H_9Cl_3O_3$ in etwas Alkohol, verdünnt mit Wasser, bis eine 1 procentige Lösung entsteht und setzt dann (3 Mol.) Soda hinzu und erhitzt 6—8 Stunden lang im Wasserbade. Dann neutralisirt man genau mit Salzsäure, schüttelt die Flüssigkeit (zur Entfernung von Benzoësäure u. s. w.) mit Aether aus und verdunstet vorsichtig fast zur Trockne. Den Rückstand zieht man mit Alkohol aus, verdunstet zur Trockne und behandelt den Rückstand mit starkem Alkohol. Aus der alkoholischen Lösung entfernt man am nächsten das Chlor durch Bleizucker und fällt dann mit Bleiessig die Phenose aus.

Amorph. Zerfließt an der Luft. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Schmeckt süß. Zersetzt sich schon etwas über 100°. Wird von Alkalien und Säuren leicht gebräunt und in Huminkörper umgewandelt. Löst Metalloxyde. Reducirt FEHLING'sche Lösung. — Gährt nicht mit Hefe oder mit faulem Käse. — Wird von Salpetersäure zu Oxalsäure oxydirt. — Giebt bei der Destillation mit Jodwasserstoffsäure (sekundäres?) Jodhexyl $C_6H_{13}J$. — Verhindert die Fällung des Kupferoxydes durch Alkali. — Löst Kalk- und Barythydrat. — Giebt beim Fälln mit ammoniakalischer Bleizuckerlösung einen flockigen Niederschlag $C_6H_6Ph_3O_6$ (bei 60°). — Verbindet sich mit NaCl (?). — Erhitzt man Phenose mit überschüssigem Barythydrat auf 100°, so geht sie in eine amorphe, zerfließliche Säure $C_6H_{12}O_6$ (?) über, deren amorphe Salze in Wasser leicht löslich sind. Ihr Silbersalz wird erst bei längerem Kochen reducirt, und die Alkalien geben schon mit Bleizucker einen Niederschlag. Die Säure reducirt nicht FEHLING'sche Lösung und wird von Salpetersäure zu Oxalsäure reducirt.

Trichlorhydrin $C_6H_9Cl_3O_3$. *Darstellung.* Man bereitet sich unterchlorige Säure durch Behandeln von je 216 g HgO und 1 Liter Wasser mit Chlor, fügt je 26 g Benzol hinzu, läßt 2 Tage lang im Dunkeln kalt stehen und fällt dann das gelöste Quecksilber durch H_2S aus. Die wässrige Flüssigkeit sättigt man mit NaCl und schüttelt hierauf mit Aether aus.

Sehr dünne Blättchen. Schmelzp.: 10°. Sehr hygroskopisch. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, wenig in Wasser. Wird von Alkalien sehr leicht zersetzt unter Abgabe sämtlichen Chlors. Aetzende Alkalien bewirken totale Zerlegung, mit sehr verdünnter Sodalösung kann Phenose erhalten werden. — Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure entsteht Jodhexyl.

1. Mannitose $C_6H_{12}O_6$. *Bildung.* Entsteht, neben Mannitsäure und einer nicht gährungsfähigen Zuckerart (Mannitan oder polymeres Trioxymethylen), bei der Oxydation von Mannit mit Platinmohr. Aus dem Produkt entfernt man durch Bleiessig die Mannitsäure und erhält dann ein Gemenge von Mannitose und Mannitan (?) (GORUP, L. 118, 273).

Syrup. Optisch-inaktiv. Verbindet sich nicht mit Kochsalz. Verhält sich gegen Kalien, FEHLING'sche Lösung und Hefe wie Glukose. — $2C_6H_{12}O_6 \cdot KHO$. *Darstellung.* Durch Fällen einer alkoholischen Mannitoselösung mit alkoholischem Kali.

Bei vorsichtiger Behandlung von Mannit mit Salpetersäure bei niedriger Temperatur entsteht ebenfalls ein gährungsfähiger Zucker (Mannitose?) (GORUP). Bei der Gährung von Mannit durch thierische Gewebe (Testikel, Pankreas) erhielt BERTHELOT (J. 1856, 665) gährungsfähigen, Kupferoxyd reducirenden, Zucker (Mannitose?).

XXXVI. Zuckerarten $C_{12}H_{22}O_{11}$.

Die Zuckerarten $C_{12}H_{22}O_{11}$ unterscheiden sich von den Zuckerarten $C_6H_{12}O_6$ durch ein halbes Molekül Wasser. Sie können als Doppeläther der letzteren betrachtet werden. Beim Erhitzen mit verdünnten Mineralsäuren zerfallen sie in der That, unter Wasseraufnahme, in 2 Mol. der Zuckerarten $C_6H_{12}O_6$. $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_6H_{12}O_6$. Wie es scheint, liefern hierbei alle Zuckerarten $C_{12}H_{22}O_{11}$ wenigstens 1 Mol. Glukose.

| | | | |
|--|---|------------------------|--|
| | | | Zerfällt beim Behandeln mit H_2SO_4 in |
| Milchzucker $C_{12}H_{22}O_{11}$ | werden durch Alkalien nicht gebräunt; reduciren kein Kupferoxyd | gähren nicht mit Hefe. | Glukose und Levulose. |
| Mannitose $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$ | | | blös Glukose (?) |
| Galukose $C_{12}H_{22}O_{11} + 2H_2O$ | | | blös Glukose (?) |
| Melitose $C_{12}H_{22}O_{11} + 3H_2O$ | werden durch Alkalien gebräunt; reduciren Kupferoxyd. | gähren mit Hefe. | Glukose und Eucalyn. |
| Maltose $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$ | | | Glukose. |
| Rohrzucker $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$ | | | Glukose und Galaktose. |
| | | gährt nicht mit Hefe. | |

Bei der Oxydation mit Salpetersäure geben nur Milchzucker und Melitose Schleimsäure.

1. Rohrzucker (Saccharose) $C_{12}H_{22}O_{11}$. *Vorkommen.* Sehr verbreitet im Pflanzenreich, nach JODIN (Bl. 31, 137) vorzugsweise in solchen Pflanzentheilen, die kein Chlorophyll enthalten. Am meisten im Zuckerrohr (Saccharum officinarum), welches 16–18% Rohrzucker enthält (POPP, Z. 1870, 329). Die Zuckerhirse (Sorghum saccharatum) enthält zur Zeit der Reife etwa 9% Zucker (GOESSMANN, A. 104, 335). Nach LEPLAY und BRACONNOT (J. 1858, 486) enthält die Zuckerhirse („der Sorgho“) in der ersten Vegetationsperiode nur Glukose. Die Stämme einiger Palmen (Javapalme: Saguerus Rumphii, BERTHELOT, A. ch. [3] 55, 286; Arenpalme: Arenga saccharifera) enthalten so viel Rohrzucker, dass seine Gewinnung daraus lohnt (z. B. auf Java). Im Zuckerahorn (Acer saccharinum) (BERTHELOT). Runkelrüben (Beta vulgaris) halten 7–11%, zuweilen bis zu 14% Rohrzucker. In der Mohrrübe (Daucus Carota) (SCHMIDT, A. 83, 326). Die Krappwurzel (Rhus tinctorum) hält etwa 14–15% Zucker (STEIN, J. 1869, 798). Die Kaffeebohnen enthalten 6–7% Zucker (STENHOUSE, GRAHAM, CAMPBELL, J. 1856, 814). In den Walnüssen, Mandeln, süßen und bitteren Mandeln ist nur Rohrzucker enthalten (PELOUZE, J. 1855, 185). In den Früchten des Johannishrotbaumes (Ceratonia siliqua) (BERTHELOT). Vorkommen in anderen Früchten - s. Levulose. In den Nektarien einiger Blüten die einzige Blumenkrone von Cactus Ackermanni liefert 0,1 g Zucker (BRACONNOT, Jahresb. 24, 454); in den Blüten von Rhododendron ponticum (BRACONNOT; CAMER, J. 1849, 464). Im Honig. Die Bienen sammeln nur den Honig, vermögen nicht Zucker zu modificiren. Dem Honig kommt daher eine wechselnde Zusammensetzung zu. Der Honig, von ausschließlich mit Glukose gefütterten Bienen, enthält nur Glukose (RÜDERS, J. 1863, 574). - *Darstellung.* Aus Runkelrüben. Der Rohrzucker war früher in Indien und China, in Europa erst seit Alexander dem Großen, bekannt. Die Römer benutzten Honig statt Zucker. In den Runkelrüben wies MARGGRAF (1747) den Rohrzucker nach. Die Darstellung daraus im Großen hat zuerst ACHARD ausgeführt. Die gezeigten Rüben werden zerkleinert und dann durch Pressen oder Centrifugiren der Saft abgepresst. Oder man unterwirft die Rüben einer Auslaugung durch Wasser (STUTZENBACH'sches Verfahren). Am verbreitetsten ist das sog. Diffusionsverfahren, nach welchem die

durch besondere Maschinen in kleine Späne zerschnittenen Rüben mit heißem Dünnsaft (schwache Zuckerlösung, von früheren Operationen herrührend) übergossen werden. Man laugt sie dann durch immer schwächere Zuckerlösung, zuletzt durch Wasser aus. Der concentrirte Zuckersaft wird dann der Scheidung (Defécation) unterworfen, d. h. mit Aetzkalk erhitzt, wodurch verschiedene Beimengungen gefällt werden. Dann sättigt man mit Kohlensäure (Saturation) und filtrirt den erhaltenen Dünnsaft durch Knochenkohle. Der Scheideschlamm wird in Filterpressen gepresst und durch Dampf ausgewaschen. Der filtrirte Dünnsaft wird nun unter vermindertem Druck eingekocht. Zunächst im ROBERT'schen Apparat, aus welchem er als Dick-saft in die kugelförmige Vacuumpfanne tritt. Hier wird er bis zur beginnenden Krystallisation eingedampft und dann als Füllmasse in flache Kästen abgelassen. Es erfolgt eine Krystallisation (erstes Produkt), von der man die Mutterlauge abtropfen lässt. Das vollständige Verdrängen der Letzteren geschieht durch Waschen mit Wasser („Decken“) oder zweckmässiger durch Centrifugiren. Man gewinnt so den Rohzucker, während die Mutterlauge bei weiterer Concentration noch ein zweites, drittes und viertes Produkt liefert. Es bleibt schließlich ein nicht mehr krystallisirbarer Syrup (Melasse) übrig, aus welchem man durch Gähren Alkohol gewinnt. Die Schlempe wird verdampft, der Rückstand geglüht und als Schlempekohle an Potasche und Chlorkalium verarbeitet. Der Rohzucker wird raffinirt, d. h. man löst ihn in Wasser, klärt ihn durch Blut u. s. w., filtrirt über Kohle und verdampft die Lösung im Vacuum. Die eingedickte Lösung kommt dann in die Zuckerhutformen, wo der Zucker in den bekannten Formen erstarrt. Die eingeschlossene Mutterlauge wird abgesogen (im Nutschapparat), der Zuckerhut mit Wasser gewaschen („gedeckt“), getrocknet und endlich glatt geschliffen. Um den Zucker völlig zu bleichen, d. h. ihm den gelben Farbenton zu nehmen, setzt man dem Zuckersyrup, vor dem Ablassen in die Hutformen, Ultramarin zu. Lässt man den Rohrzucker lang an Schnüren krystallisiren, so erhält man den Kandis. Der durch Umkrystallisiren gereinigte Zucker heisst Raffinade, der in einer Operation gewonnene Zucker Melis. — Die Gewinnung von Zucker aus Zuckerrohr gleicht jener aus Rüben, nur ist die Arbeit einfacher, weil das Zuckerrohr reicher an Zucker ist und weniger Nebenbestandtheile enthält. Der Rohzucker heisst Moscovade, das gereinigte Produkt Cassonade. — In den Vereinigten Staaten und in Canada wird Zucker aus Ahornsafte gewonnen.

Darstellung im Kleinen (Abscheidung von Rohrzucker aus Pflanzensäften). Man kocht Kalkhydrat in der Zuckerlösung, erhitzt die Lösung zum Kochen und filtrirt den Niederschlag $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot 3CaO$ heiss ab. Das Filtrat sättigt man wieder mit $Ca(OH)_2$, erhitzt zum Kochen u. s. w. Die gesammelten Niederschläge werden durch CO_2 zerlegt (PELIGOT, *A. ch.* [3] 54, 379). Oder man ermittelt den Zuckergehalt und fügt auf 1 Mol. Rohrzucker 3 Mol. Kalkhydrat hinzu. Man lässt einige Zeit stehen, verdunstet zur Trockne, erhitzt den Rückstand von Kalksaccharat auf 110° und wäscht ihn mit 10procentigem Alkohol aus (SCHEIBLER's Elutionsverfahren, WAGNER's Jahresb. 1866, 393).

Monokline Krystalle. Spec. Gew. = 1,593 bei $3,9^\circ$ (JOULE, PLAYFAIR, *J.* 1847, 59); 1,588 bei Zimmertemperatur (SCHRÖDER, *B.* 12, 562); 1,5951 bei 15° (MATTHEWS, *J.* 1874, 882). Kubische Ausdehnung bei $0-100^\circ = 0,01116$ (JOULE, PLAYFAIR). Rechts drehend. Das Drehungsvermögen hängt von der Concentration der Lösungen ab. Es halten 100 g einer wässrigen Lösung von $17,5^\circ$ (die spec. Gew. und Volumina auf Wasser von $17,5^\circ$ bezogen) p g Rohrzucker, so ist:

$$\begin{aligned} \text{wenn } p &= 5-18 \quad [\alpha]_D = 66,7268 - 0,015 \, 534 \cdot p - 0,000 \, 052 \, 396 \cdot p^2 \\ p &= 18-69 \quad [\alpha]_D = 66,3031 + 0,015 \, 016 \cdot p - 0,000 \, 3981 \cdot p^2 \end{aligned}$$

(TOLLENS, *B.* 10, 1411).

Enthalten 100 ccm Lösung bei $17,5^\circ$ (alle Volumina auf Wasser von $17,5^\circ$ bezogen) c g Zucker, so ist, wenn

$$\begin{aligned} c < 10,4 \quad [\alpha]_D &= 66,639 - 0,020 \, 8195 \cdot c + 0,000 \, 346 \, 03 \cdot c^2 \\ c &= 10,4 - 85,7 \quad [\alpha]_D = 66,453 - 0,001 \, 236 \, 21 \cdot c - 0,000 \, 117 \, 037 \cdot c^2 \\ \text{oder allgemein und abgekürzt} \quad [\alpha]_D &= 66,541 - 0,008 \, 41532 \cdot c. \end{aligned}$$

(SCHMITZ, *B.* 10, 1420). — Alkalien (SOSTMANN, *J.* 1866, 666) und Erden (BODENBENDER, *J.* 1865, 601) schwächen das Drehungsvermögen des Zuckers, besonders in concentrirten Lösungen (PELLET, *J.* 1877, 188). In anderen Lösungsmitteln ist das Drehungsvermögen ein etwas größeres. Dasselbe beträgt für 10procentige Lösungen: in Wasser = 66,639; in Weingeist und Wasser = 66,827; in Aceton und Wasser = 67,396; in Holzgeist und Wasser = 68,628 (TOLLENS, *B.* 13, 2303).

Löslichkeit des Rohrzuckers. 1 Liter der bei 15° gesättigten wässrigen Lösung enthält 910,819 g Zucker und 434,263 g Wasser und besitzt ein spec. Gew. = 1,345 082 (MICHAELIS, KRAFFT, *J.* 1854, 296). — 100 Thle. Wasser lösen bei $12,5^\circ$ 198,6 g und bei 45° 245,0 g Zucker; 100 Thle. Lösung enthalten bei $12,5^\circ$ 66,5 Thle. und bei 45° 71 Thle. Zucker (COURTONE, *A. ch.* (5) 12, 569).

Spec. Gew. der wässrigen Zuckerlösungen bei 17,5° (Brix, J 1854, 618).

| Spec. Gew. | % Zucker | Spec. Gew. | % Zucker | Spec. Gew. | % Zucker | Spec. Gew. |
|------------|----------|------------|----------|------------|----------|------------|
| 1,0070 | 25,35 | 1,1077 | 47,73 | 1,2203 | 71,20 | 1,3585 |
| 1,0213 | 29,03 | 1,1205 | 51,55 | 1,2414 | 75,27 | 1,3846 |
| 1,0360 | 32,72 | 1,1429 | 55,47 | 1,2632 | 79,39 | 1,4118 |
| 1,0588 | 36,44 | 1,1613 | 59,29 | 1,2857 | 81,47 | 1,4267 |
| 1,0746 | 40,17 | 1,1815 | 63,22 | 1,3091 | 83,56 | 1,4400 |
| 1,0909 | 43,94 | 1,2000 | 67,19 | 1,3333 | 85,68 | 1,4545 |

| Temperatur | % Zucker | Spec. Gew. der Lösung bei 17,5° |
|------------|----------|---------------------------------|
| 0° | 65,0 | 1,3198 |
| 14 | 66,0 | 1,3258 |
| 40 | 75,8 | 1,3879 |

BLER, B. 6, 343).

Dehnung der wässrigen Zuckerlösungen: GERLACH, J. 1859, 48. Dampftension wässrigen Zuckerlösungen: WÜLLNER, J. 1858, 45.

Löslichkeit des Zuckers in wässrigem Weingeist.

| Temperatur | Spec. Gew. der Lösung bei 17,5° | 100 ccm Lös. halten g Zucker | Volum % Alkohol | Temperatur | Spec. Gew. der Lösung bei 17,5° | 100 ccm Lös. halten g Zucker |
|------------|---------------------------------|------------------------------|-----------------|------------|---------------------------------|------------------------------|
| 0 | 1,2991 | 80,7 | 60 | 0 | 1,0500 | 32,9 |
| 14 | 1,3000 | 81,5 | | 14 | 1,0582 | 33,9 |
| 40 | — | 95,4 | | 40 | — | 49,9 |
| 0 | 1,2360 | 74,2 | 70 | 0 | 0,9721 | 18,2 |
| 14 | 1,2662 | 74,5 | | 14 | 0,9746 | 18,8 |
| 40 | — | 90,0 | | 40 | — | 31,4 |
| 0 | 1,2293 | 65,5 | 80 | 0 | 0,8931 | 6,4 |
| 14 | 1,2327 | 67,9 | | 14 | 0,8953 | 6,6 |
| 40 | — | 82,2 | | 40 | — | 13,3 |
| 0 | 1,1823 | 56,7 | 90 | 0 | 0,8369 | 0,7 |
| 14 | 1,1848 | 58,0 | | 14 | 0,8376 | 0,9 |
| 40 | — | 74,9 | | 40 | — | 2,3 |
| 0 | 1,1294 | 45,9 | 97,4 | 0 | 0,8062 | 0,1 |
| 14 | 1,1305 | 47,1 | | 14 | 0,8082 | 0,4 |
| 40 | — | 63,4 | | 40 | — | 0,5 |

BLER, B. 5, 343).

Erhitzen Zucker schmilzt bei 160° (BERZELIUS), bei 180° (PELIGOT, A. 30, 81). Erhitzt Zucker rasch auf 160° und erhält ihn, nach dem Schmelzen, einige Zeit in der Hitze, so verwandelt er sich ohne Gewichtsverlust in ein Gemenge von Glukose und Fruktose. Durch Hefe vergäht aus diesem Gemenge nur die Glukose; auch wird die Lösung nur durch die darin vorhandene Glukose reducirt. Behandelt man die Lösung mit verdünnter Schwefelsäure, so geht es in Invertzucker über (GÉLIS, A. 33, 57, 234). — Bei längerem Erhitzen auf 160°, rascher bei 210—220°, verliert Zucker Wasser und geht in mehr oder weniger gefärbten Caramel über. Bei der Destillation von Zucker entstehen Essigsäure, wenig Aldehyd, Aceton und andere Produkte (VÖLCKEL, A. 85, 59; KAISER, J. 1862, 472). Daneben entweichen H_2 , CO und etwas CH_4 (VÖLCKEL, A. 86, 63). Bei der Destillation von Zucker werden Essigsäure, Aceton, Metaceton C_4H_8O (FREMY, Berz. Jahresh. 16, 1861, 127; SCHWARZ, A. 76, 292) und Phoron C_6H_8O (BENEDIKT, A. 1864, 104) gebildet. In den entweichenden Gasen lassen sich Aethylen, Propylen und Acetylen nachweisen (BERTHELOT, J. 1858, 220). — Reiner Zucker bleibt beim Kochen mit Wasser unverändert, sind ihm aber kleine Körper beigemengt, so geht er allmählich in Invertzucker über (MONIER, A. 1866, 766). — Beim Erhitzen von Zucker mit Wasser im Rohr auf 160° wird Kohlenstoff abgeschieden und CO, und Ameisensäure gebildet. Mit Alkohol findet bei 160°

keine Zersetzung statt (LOEW, Z. 1867, 510). Erhitzt man den Zucker mit Wasser 280°, so erhält man, neben Kohle und viel CO₂, etwas Brenzkatechin C₆H₆O₂ (B. 4, 16). —

Ozon wirkt auf Rohrzucker nur bei Gegenwart von ätzenden oder kohligen Alkalien und erzeugt CO₂ und Ameisensäure (GORUP, A. 110, 103; 125, 211). Gegenwart von etwas Kalkhydrat wird Rohrzucker durch lufthaltiges Terpentinmählich zu Oxalsäure oxydirt (BERTHELOT, J. 1859, 59). — Rohrzucker entzündet beim Zusammenreiben mit (8 Thln.) Bleisuperoxyd (BÖTTGER, A. 30, 88). Beim Erhitzen mit Bleisuperoxyd und Wasser entstehen CO₂ und Ameisensäure (STÜRENBURG, 291). Dieselben Produkte erhält man bei der Destillation von Zucker mit Braunstein und Schwefelsäure (DÖBEREINER, A. 14, 186) oder mit Kaliumdichromat und verdünnter Schwefelsäure. — Kaliumpermanganatlösung erzeugt Oxalsäure, dann CO₂ (PELOUZE, A. 19, 282) und (nach MAUMENÉ, Bl. 30, 99) noch andere Säuren (Gallussäure?). — Bei der Behandlung mit Chlor und dann mit Silberoxyd entsteht Glukose C₆H₁₂O₇. Bei der Oxydation mit Salpetersäure werden Zuckersäure, Oxalsäure, Weinsäure C₅H₈O₇, Weinsäure und Traubensäure (HORNEMANN, J. 1863, 381) gebildet. Mit Salpeterschwefelsäure entsteht Nitrorohrzucker C₁₂H₁₈(NO₂)₄O₁₁ (?) (SOBBIERI, 64, 398; SCHÖNBEIN, J. 1847/48, 1146; REINSCH, J. 1849, 469, A. und W. K. 1855, 657).

Ammoniak verbindet sich bei 100—150° (SCHÜTZENBERGER, J. 1861, 910), bei 100° (THÉNARD, J. 1861, 909 u. 911) mit Rohrzucker unter Bildung stickstoffhaltiger Verbindungen. Noch leichter wirkt Ammoniumphosphat ein (THÉNARD, J. 1861, 913; SCHÖNBEIN, 1861, 721). Rohrzucker und (NH₄)HS: THÉNARD, J. 1863, 761. — Rohrzucker bindet sich mit Erden und einigen Metalloxyden, mit Alkalisalzen. — Er bräunt sich beim Kochen mit Alkalien und liefert beim Schmelzen mit Aetzkali: CO₂, Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Oxalsäure, Aceton und Metaceton (GOTTLIEB, 121). — Beim Erhitzen mit Barythydrat auf 150° entsteht viel Milchsäure, neben CO₂ und Oxalsäure (SCHÜTZENBERGER, B. 9, 448). — Rohrzucker reducirt nicht die LING'sche Lösung. Er scheidet aus ammoniakalischer Silberlösung, nur auf Zusatz von Natronlauge, in der Wärme, einen Silberspiegel ab (E. SALKOWSKI, H. 4, 133). Rohrzucker löst sich ohne Schwärzung in Vitriolöl; beim Erwärmen tritt aber Verfärbung ein, und es entweicht ein Gemenge von CO, CO₂ und SO₂, in welchem das Kohlenoxyd überwiegt (FILHOL, A. 56, 219; MARCHAND, A. 60, 262). Beim Behandeln mit absolutem Alkohol in der Kälte geht Rohrzucker in die isomere Diglukose über. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure (Salzsäure oder Oxalsäure) geht Rohrzucker in Invertzucker über, d. h. in das Gemenge von Glukose und Levulose. Diese Umwandlung bewirkt wässrige Kohlensäure, in der Kälte langsam, rasch beim Erhitzen. Mit CO₂ gesättigte Zuckerlösung wird durch einstündiges Erwärmen in Invertzucker verwandelt (LIPPMANN, B. 13, 1823). Kocht man Rohrzucker anhaltend mit verdünnter Schwefelsäure, so wandelt sich die Levulose in Levulinsäure C₆H₈O₃ um. In Schwefelsäurechlorid SO₃HCl löst sich Rohrzucker unter Bildung von Glukose- und Levulose-tetrachwefelsäure (CLAESSON, J. pr. [2]). — Mit organischen Säuren (Essigsäure, Buttersäure, Stearinsäure . . .) verbindet sich Rohrzucker bei 120°, unter Wasseraustritt, und Bildung von Glukoseestern. Setzt man Rohrzucker der Einwirkung eines Gemenges von Bromäthyl und Kali auf Rohrzucker entgegen, so entsteht Glukoseäthyläther. Mit Essigsäureanhydrid können aber Rohrzuckerester dargestellt werden.

Rohrzucker unterliegt nicht direkt der Alkoholgärung. Lange mit Hefe in Berührung tritt allerdings Gärung ein, aber nur weil der Rohrzucker durch die Hefe zunächst in Invertzucker übergeführt wird. — Mit faulem Käse und Base (Eisen u. s. w.) in Berührung, welche die freie Säure sättigen, unterliegt der Zucker der Milchsäure- und dann der Buttersäuregärung. — Durch ein besonderes Ferment bewirkt eine Cellulosegärung, durch welche Cellulose und Levulose gebildet werden. C₁₂H₂₂O₁₁ = C₆H₁₀O₅ + C₆H₁₂O₆. DURIN (J. 1876, 947) beobachtete diese Gärung in Runkelrübensäften; dieselbe kann aber auch durch Rapssamen hervorgerufen werden. Rohrzucker wirkt fäulnisshemmend (Einmachen der Früchte in Zucker).

Quantitative Bestimmung des Rohrzuckers. 1. Auf optischem Wege. Löst man 26,068 g Rohrzucker zu 100 ccm wässriger Lösung bei 17,5° (gegen Wasser derselben Temperatur), so entspricht, bei Beobachtungsröhren von 200 mm, jeder Grad des Saccharimeters (mit Quarzkeilcompensation von VENTZKE-SOLEIL u. s. w.) 1°, die Menge der angewandten Substanz (TOLLENS, B. 11, 1800).

2. Auf chemischem Wege. Man führt den Rohrzucker in Invertzucker über und bestimmt den letzteren mit FEHLING'scher Lösung. — Es werden zu diesem Zweck 10 g Zucker zu 200 ccm gelöst, 10 Tropfen Salzsäure (spec. Gew. = 1,11) zugegeben

Gemenge ¹, Stunde lang auf 100° (im Wasserbade) erhitzt. Die freie Säure wird, vor dem Zusatz der Kupferlösung, durch Soda abgestumpft (NICOL, *Fr.* 14, 180). Bei Anwendung von Schwefelsäure sind 2 g Zucker mit 30 cem Säure (2 cem Schwefelsäure vom spec. Gew. = 1,160 in 1 Liter Wasser) 3 Stunden lang im Rohr auf 130° zu erhitzen (NICOL). 2 Mol. Invertzucker (360) in 1procentiger Lösung reduciren 10,1 Atom Kupferoxyd in unverdünnter und 9,7 At. CuO bei Anwendung vierfach verdünnter FEHLING'scher Lösung (SOXHLET, *J. pr.* [2] 21, 234). Invertzucker reducirt genau ebenso viel Kupferoxyd wie Glukose, nur muss das Kochen mit der alkalischen Kupferlösung ¹, Stunde lang fortgesetzt werden (ALLIHN, *J. pr.* [2] 22, 70).

Verbindungen des Rohrzuckers. $C_{12}H_{21}O_{11}.Na$. *Bildung.* Beim Fällen einer alkoholischen Zuckerlösung mit conc. Natronlauge (SOUBEIRAN, *A.* 43, 230; — $C_{12}H_{22}O_{11}.NaCl$. Kleine Krystalle (PELIGOT, *A.* 30, 71). Hält $2H_2O$ (MAUMENÉ, *Id.* 15, 1; — $2C_{12}H_{22}O_{11}.NaCl + 4H_2O$. Zufällig erhalten (GILL, *B.* 4, 417; meist krystallisirt nur das Salz $C_{12}H_{22}O_{11}.NaCl + 2H_2O$. — $C_{12}H_{22}O_{11}.NaBr + 1\frac{1}{2}H_2O$ (GILL, *B.* 4, 418; — $2C_{12}H_{22}O_{11}.3NaJ + 3H_2O$. Kleine Krystalle (GILL). — $C_{12}H_{21}O_{11}.K$ (SOUBEIRAN; — $C_{12}H_{22}O_{11}.KCl$. Monokline Krystalle (MOLLETTE, *Id.* 19, 407; — $C_{12}H_{22}O_{11}.KCl + 2H_2O$. Orthorhombische Krystalle (MAUMENÉ, *Id.* 19, 289).

$C_{12}H_{20}O_{11}.Ca + 2H_2O$. *Bildung.* Beim Auflösen von Kalkhydrat in Zuckerlösung und der Lösung mit Alkohol (PELIGOT, *A.* 30, 71; SOUBEIRAN, *A.* 43, 229; PELIGOT, *A.* [3] 54, 378; BENEDIKT, *B.* 6, 414). Leicht löslich in kaltem Wasser. Die Lösung trübt beim Kochen unter Abscheidung des dreibasischen Salzes. $C_{12}H_{22}O_{11}.2CaO$. *Bildung.* Beim Fällen einer Lösung von 6–12 Thln. Kalk in 1 Thle. Zucker durch Alkohol (PELORZE, *J.* 34, 572; BOIVIN, LOISEAU, *A. ch.* 4, 6, 203). Löslich in 33 Thln. kaltem Wasser. Zerfällt beim Kochen mit Wasser in das dreibasische Saccharat und freien Zucker. $C_{12}H_{22}O_{11}.3CaO$. *Bildung.* Beim Kochen der gesättigten Lösungen von Kalkhydrat in Zucker (PELIGOT, *A. ch.* 54, 379. 100 Thle. kaltes Wasser lösen weniger als 1 Thl. Salz; löslich in wenigstens 1 Thl. siedendem Wasser, sehr löslich in Zuckerwasser. — $C_{12}H_{22}O_{11}.6CaO$. *Bildung.* Beim Lösen des Tricalciumsaccharates mit Alkohol (DEON, *Id.* 17, 155). Verhalten der Zuckerlösungen zu Kalk: DEON, *Id.* 16, 26. — Kalkhydrat löst sich in Zuckerwasser bedeutend leichter als in Wasser. Tabellen der Löslichkeit: BERTHELOT, *J.* 1856, 636; PELIGOT, *A. ch.* 3, 54, 383. Je concentrirter die Zuckerlösung ist, um so mehr nimmt sie Kalk auf, annähernd dem Molekül $2C_{12}H_{22}O_{11}.3CaO$ entsprechend. — Zuckerkalk löst Calciumcarbonat (BARRESWIL, *Ann. chim. phys.* 1851, 550), Calciumphosphat (BOUFERRE, *J.* 1851, 550) und viele Metallsalze (Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CuO ...). (Tabellen der Löslichkeit: BODENBENDER, 1865, 600). Aus Lösungen von Zuckerkalk wird durch CO_2 aller Kalk gefällt.

$C_{12}H_{21}O_{11}.BaO$. *Darstellung.* Man kocht die Lösung von 1 Thle. Aetzbaryt in 3 Thln. Zucker mit einer Zuckerlösung : 1 Thl. Zucker, 2 Thle. H_2O (PELIGOT, *A.* 30, 70). — Blattet. Verliert bei 200° kein Wasser. 100 Thle. Wasser von 15° lösen 2,1 Thl.; bei 100° 1 Thl. Salz (PELIGOT, *A. ch.* [3] 154, 379). Unlöslich in Alkohol.

$C_{12}H_{21}O_{11}.Pb_2$ (bei 100°). *Bildung.* Beim Lösen von Bleiglätte in Zuckerwasser (BERZELIUS). *Darstellung.* Man fällt Zuckerlösung durch ammoniakalisches Bleiacetat und krystallisirt den Niederschlag aus Wasser um (PELIGOT, *A.* 30, 93). Man versetzt Bleizucker mit Zuckerkalk, bis der Niederschlag noch verschwindet (SOUBEIRAN, *A.* 43, 230). — $C_{12}H_{21}O_{11}.Pb_2$. *Bildung.* Beim Fällen von Bleizucker mit Zucker und Natronlauge; beim Versetzen von Zuckerlösung mit ammoniakalischem Bleiacetat, bis der Niederschlag nicht mehr verschwindet u. s. w. (LOISEAU, *J.* 1865, 599). — Unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in siedendem, leicht in Zuckerwasser, dabei in das zweibasische Salz übergehend.

$C_{12}H_{22}O_{11}.FeO(2)$. *Bildung.* Bei längerer Berührung von Eisen mit Zuckerwasser, namentlich Gegenwart von Salzen ($NaCl$, KNO_3 ...) (GLADSTONE, *J.* 1854, 619). Frisch gefälltes Eisenhydroxyd löst sich nicht in Zuckerlösung. — Kupferoxydhydrat löst sich in alkalischen Kupferlösungen (zu bestimmten Verbindungen? vgl. HUSTON, *Proc. Jahrb.* 18, 322; LASSAGNE, *Proc.* 23, 380). Bei Gegenwart von Zucker werden viele Metalloxyde (CuO , Fe_2O_3 u. s. w.) durch Alkalien gefällt.

Monacetat $C_{14}H_{27}O_{12} = C_{12}H_{21}(C_2H_3O_2)_2O_{11}$. *Bildung.* Beim Erhitzen von 1 Thl. Zucker mit $\frac{1}{2}$ – $\frac{3}{4}$ Thln. Essigsäureanhydrid und Fällen der Lösung mit Aether (RITZENBERGER, NAUDIN, *Bl.* 12, 206). Amorph, löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether.

Tetracetat $C_{70}H_{50}O_{12} = C_{12}H_{12}(C_2H_3O_2)_4O_{11}$. *Bildung.* Entsteht, neben dem Monacetat, beim Kochen von Rohrzucker mit $\frac{1}{2}$ – $\frac{3}{4}$ Thln. Essigsäureanhydrid und bleibt, beim Fällen des Monacetates durch Aether, gelöst. — Amorph. Löslich in Wasser, unlöslich in Aether.

Heptacetat $C_{76}H_{56}O_{13} = C_{12}H_{16}(C_2H_3O_2)_5O_{11}$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Rohrzucker mit $\frac{1}{2}$ – $\frac{3}{4}$ Thln. Essigsäureanhydrid und Fällen der Lösung mit Aether.

$C_{12}H_{22}O_{11} + 4C_6H_{10}O_5$. Oberhalb 68–70° entstehen etwa 17,4 Thle Maltose auf 82,6 The. Dextrin (SULLIVAN, B. 9, 949). — *Darstellung*. 2 kg Stärke reibt man mit 9 l Wasser kalt an, verkleistert im Wasserbade und setzt, sobald die Temperatur auf 60–65° gekommen ist, den bei 40° bereiteten Aufguss von 120–140 g lufttrocknem Malz ein. Das Gezeige bleibt eine Stunde lang bei 60–65° stehen, wird dann zum Kochen erhitzt, heiß filtrirt und das Filtrat in flachen Schalen zum Syrup verdunstet. Den Syrup kocht man mehrere Male mit Alkohol (90%) und einmal mit absolutem Alkohol aus. Der letztere Auszug wird zum neuen Syrup verdampft und setzt bald braune Maltose ab. Die Auszüge mit Alkohol (von 90%) werden zum dicken Syrup verdampft und, nach dem Erkalten, mit der vorher erhaltenen, neuen Maltose versetzt. Nach 3–5 Tagen ist alles zum steifen Brei erstarrt, den man mit Methylalkohol anreibt, absaugt, einmal mit Methylalkohol wäscht und abpresst. — Je 100 g trocknen gepresster Maltose werden in 30 cem heißem Wasser gelöst und mit 260 cem Alkohol 80% zum Kochen erhitzt und filtrirt, oder: man löst je 100 g der Maltose in 24 cem kochendem Wasser, setzt 600 cem Methylalkohol hinzu, kocht auf und filtrirt. Aus 80procentigem Aethergeist werden schönere Krystalle erhalten, als aus Holzgeist (SOXHLET, J. p. 12, 21, 276).

Krystallisirt erheblich leichter, wenn die Lösung in heißem Alkohol (von 80–85%) einige Zeit kalt, im verschlossenen Gefäße, stehen bleibt und dann erst verdunstet wird (HERZFELD, B. 12, 2120). — Sehr feine Nadeln. Verliert das Krystallwasser bei 100°. Die entwässerte Maltose ist äußerst hygroskopisch. Rechtsdrehend; bei 15° ist für eine 1procentige Lösung $[\alpha]_D = 139,3^\circ$. Das Drehungsvermögen einer frisch bereiteten Lösung ist um etwa 18° schwächer als das einer Lösung, die einige Stunden gestanden hat (SOXHLET). Eine 1procentige Maltoselösung reducirt aus unverdünnter und selbst verdünnter FEHLING'scher Lösung, bei 4 Minuten langem Kochen, constant 6,08 Atome Kupferoxyd; aus vierfach verdünnter FEHLING'scher Lösung wird mehr Kupferoxyd (6,4 bis 6,5 Atome) reducirt, und zwar um so mehr, je größer der Ueberschuss an FEHLING'scher Lösung war (SOXHLET). — Spec. Gew. einer wässrigen Lösung 5,0655 g wasserfreier Maltose in 100 cem enthaltend $= 1,01992$ bei 15,5° (BROWN, HERON, J. 190, 201). In Alkohol schwerer löslich als Glukose (SULLIVAN, J. 1871, 884). Wird durch Alkalien gesäunt, gährt mit Hefe. Wird von Diastase nicht angegriffen, geht aber beim Behandeln mit verdünnter Schwefelsäure in Glukose über. — Reducirt nicht eine schwach essigsaure Lösung von Kupferacetat (Unterschied von Glukose) (MUSCULUS, MERING).

Oktacetylmaltose $C_{28}H_{48}O_{19} = C_{12}H_{22}O_{11} + 4C_6H_8O_5$. *Bildung*. Beim Kochen von Maltose mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid (HERZFELD, B. 13, 267). — Kleine rhombische Säulen.

Milchzucker (Laktose) $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$. *Vorkommen*. In der Milch der Säugthiere. Im Harn der Wöchnerinnen bei Glykosurie (richtiger Laktosurie) und Milchzuckerkrankung (HOFMEISTER, H. 1, 101). — Nach BOUCHARDAT (J. ch. 14, 27, 84) in der reifen Frucht von Achras sapota (aus Cairo), neben Rohrzucker. — *Darstellung*. Wird als Nebenprodukt bei der Käsebereitung gewonnen. Aus der Milch wird das Casein durch Lab gefällt, und das Filtrat, die Molken, zum Syrup verdunstet. Durch Umkrystallisiren aus Wasser, zuletzt noch Lösen in Wasser und Fällen mit Alkohol. Der käufliche Milchzucker ist durch Krystallisation an Schnüren oder Holzstäben bereitet.

Rhombische Krystalle (SCHARUS, J. 1854, 620). Schwach süß schmeckend. Spec. Gew. bei 3,9° $= 1,534$; kubische Ausdehnung zwischen 0–100° $= 0,00914$ (LOTTE, PLAYFAIR, J. 1847 48, 59). Spec. Gew. $= 1,525$ bei Zimmertemperatur (SCHRÖDER, B. 12, 2). Die bei 10° gesättigte, wässrige Lösung hält 14,5% Milchzucker und besitzt ein Spec. Gew. $= 1,055$ (DUBRUNFAUT, J. 1856, 643). Unlöslich in Alkohol und Aether. Rechtsdrehend $[\alpha]_D = 60^\circ$. Verliert bei 140–145° das Krystallwasser. (STAEDELER, PARSE, J. 1854, 746); färbt sich bei 150–165° gelblich und geht bei 170–180° in Melkocaramel $C_{12}H_{16}O_7$ über (LIEBEN, J. 1856, 646). Schmelzp.: 203,5° (LIEBEN). — Beim Einkochen einer wässrigen Lösung scheidet sich der Milchzucker wasserfrei in kleinen Krystallen aus, die sich schon in 3 Thln. kalten Wassers unter Temperaturerhöhung lösen. Beim Stehen einer solchen Lösung scheidet sich bald wasserhaltiger Milchzucker aus. Das Drehungsvermögen des wasserfreien Milchzuckers ist anfangs gering, steigt dann fortwährend und wird beim Erwärmen der Lösung auf 100° sofort constant und dem des gewöhnlichen Milchzuckers gleich. Der krystallisirte Milchzucker zeigt beim Lösen in H_2O anfangs ein stärkeres Drehungsvermögen, das abnimmt und mit der Zeit constant wird. Der bei 130° entwässerte Milchzucker löst sich in Wasser unter Temperaturerhöhung (E. ERDMANN, B. 13, 2180; vgl. SCHMÖGER, B. 13, 1915).

Milchzucker steht, seinem Verhalten gegen Reagenzien nach, in der Mitte zwischen Rohrzucker und Rohrzucker. Er bräunt sich mit Alkalien und reducirt FEHLING'sche Lösung. Milchzucker zersetzt sich bereits beim Erhitzen mit Wasser auf 105 bis 110° (HOPPE, 1859, 629). Bei 170° entstehen CO_2 und Ameisensäure, unter Abscheidung von Kohle

(LOEW, Z. 1867, 510). — Bei der Oxydation mit $K_2Cr_2O_7$ und verdünnter Schwefelsäure entsteht Aldehyd (GUCKELBERGER, A. 64, 98). Beim Erhitzen mit Brom und Wasser auf 100° entsteht wahrscheinlich zunächst ein Additionsprodukt $C_{12}H_{22}O_{11}Br_4$; bei der darauf folgenden Behandlung des Produktes mit Silberoxyd wird Laktonsäure $C_6H_{10}O_6$ gebildet. $C_{12}H_{22}O_{11}Br_4 + H_2O = 2C_6H_{10}O_6 + 4HBr$ (HLASIWETZ, BARTH, A. 122, 296). — Bei der Einwirkung von verdünnter Salpetersäure entstehen Schleimsäure, Zuckersäure, CO_2 , Oxalsäure, Weinsäure (LIEBIG, A. 113, 1) und Traubensäure (HORNEMANN, J. 1863, 381). — Mit Salpeterschwefelsäure entsteht eine explosive Nitroverbindung, die krystallisiert (REINSCH, J. 1849, 470) und Krystallwasser enthält (VOHL, A. 70, 362). — Beim Kochen von Milhzucker mit überschüssigem Kupferoxyd (d. h. Kupfervitriol und Natron) entsteht Gallaktinsäure $C_{14}H_{10}O_9$, bei weniger Kupferoxyd erhält man daneben Pektolaktinsäure $C_8H_8O_6$ (BOEDEKER, STRUCKMANN, A. 100, 264). — Milhzucker reducirt in der Wärme Silberlösungen. — Mit Kaliumpermanganat und etwas Natron tritt fast vollständige Oxydation zu CO_2 und Wasser ein. Vermindert man die Menge $KMnO_4$, so erhält man daneben Oxalsäure und syrupförmige Säuren, (vielleicht Gallaktinsäure u. s. w.) (LAUBENHEIMER, A. 164, 283). — Beim Schmelzen mit Aetzkali wird Bernsteinsäure gebildet (HLASIWETZ, BARTH, A. 138, 76).

Bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf Milhzucker entstehen Mannit, Dulcit, Milchsäure, Weingeist, Isopropylalkohol und Hexylalkohol (BOUCHARDAT, A. ch. [4] Z. 75 und 95). — Milhzucker verbindet sich mit Basen. Er löst Kalk, Baryt, Bleioxyd und 5 Atome Kupferoxyd (HOFMEISTER, A. 189, 28). Er verhindert daher die Fällung von Kupferoxyd u. s. w. durch Alkalien. — Milhzucker und Ammoniak: THÉNARD, J. 1861, 910 u. 913. — Mit Anilin liefert Milhzucker die Verbindungen $C_{30}H_{49}NO_{21}$ und $C_{36}H_{54}N_2O_{20}$. — Milhzucker zerfällt beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Glukose und Arabinose $C_6H_{12}O_6$. Beim Erhitzen mit einbasischen, organischen Säuren auf 100° entstehen, unter Wasseraustritt, zusammengesetzte Aether, welche von der Glukose, resp. Galaktose deriviren (BERTHELOT, A. ch. [3] 60, 98). — Nur mit Essigsäureanhydrid können Milhzuckerderivate erhalten werden. — Milhzucker schwärzt sich nicht beim Erhitzen mit entwässerter Oxalsäure auf 100° (Unterschied von Rohrzucker; Nachweis von Rohrzucker im Milhzucker: LORIN, Fr. 18, 107).

Von reiner Hefe wird Milhzucker nicht in Gährung versetzt (PASTEUR, Etude sur la bière, p. 257). Bierhefe wächst zwar in Milhzuckerlösung, erregt aber keine Gährung. — Auch der Pilz mucor racemosus bewirkt weder Gährung noch Inversion des Milhzuckers (FITZ, B. 9, 1352). Von Schizomyceten wird Milhzucker leicht in Alkoholgährung versetzt (FITZ, B. 11, 45). Hieraus erklärt sich die Gährung der Milch und der Molken (LUBOLDT, J. 1859, 556; REICHARDT, J. 1874, 950). — Bei diesen Gährungen entstehen stets Alkohol und Milchsäure. Aus Stutenmilch wird in der Kirgisensteppe ein alkoholisches Getränk (Kumys) bereitet. — Beim Sauerwerden der Milch geht ein Theil des Milhzuckers in Milchsäure über, und diese Säure bewirkt dann die Gerinnung des Caseins in der Milch.

Bestimmung des Milhzuckers in der Milch. 1 Mol. wasserfreier Milhzucker reducirt in $\frac{1}{2}$ – $1\frac{1}{2}$ proc. Lösung und bei hinreichend langem (6 Minuten) Kochen 7,4 Mol. Kupferoxyd. Die Concentration der angewandten FEHLING'schen Lösung ist dabei von sehr geringem Einflusse (SOXHLET, J. pr. [2] 21, 261). — 25 cm Milch werden mit 400 cm Wasser verdünnt, mit 10 cm Kupfervitriollösung (69,28 g im Liter) und mit 6,5–7,5 cm. Kalilauge (die so gestellt ist, dass 1 Vol. derselben das Kupfer aus 1 Vol. der Kupfervitriollösung genau ausfällt) versetzt. Die Flüssigkeit muss nach dem Zusatz der Kalilauge noch sauer reagiren und darf etwas Kupfer gelöst enthalten. Man füllt auf 500 cm auf, filtrirt durch ein trocknes Faltenfilter, mischt 100 cm des Filtrates mit 500 cm FEHLING'scher Lösung und kocht 6 Minuten lang. Das gefällte Kupferoxyd wird auf einen Asbestfilter gesammelt und als metallisches Kupfer gewogen (SOXHLET, vgl. TOLLENS, RODEWALD, B. 11, 2076).

Bestimmung auf colorimetrischem Wege. Man kocht die Milhzuckerlösung mit Natronlauge und bestimmt die eingetretene Färbung colorimetrisch (GISCHEIDT, Fr. 17, 506).

$C_{12}H_{21}O_{11}Na$. *Bildung.* Beim Fälln einer Lösung von Milhzucker in Alkohol (98–99%) mit Natriumalkoholat (HÖNIG, ROSENFELD, B. 12, 47). — Bräunliche amorphe Masse. Sehr zerfließlich. — Aus der Lösung von Kalk und Baryt in Milhzucker wird durch Alkohol Verbindungen gefällt.

Tetracetylmilhzucker $C_{20}H_{30}O_{13} = C_{12}H_{18}(C_2H_3O)_4O_{11}$. *Bildung.* Siehe Oktacetylmilhzucker.

Körnig. Zerfließlich. Sehr leicht löslich. Rechtsdrehend.

Oktacetylmilhzucker $C_{28}H_{38}O_{19} = C_{12}H_{14}(C_2H_3O)_8O_{11}$. *Bildung.* Entsteht, wenn

Milchzucker, beim Kochen von Milchzucker mit Essigsäureanhydrid und Lösung mit Wasser (SCHÜTZENBERGER, NAUDIN, *Bl.* 12, 208). Beim Kochen valenten Gemisches von Glukose und Galaktose mit Essigsäureanhydrid (DEMOLE, 36). — *Darstellung*. Man erwärmt Milchzucker mit geschmolzenem Natriumacetat anhydrid auf 100° (HERZFELD, *B.* 13, 266). — Rechtwinklige Täfelchen (aus misch von Alkohol und Essigäther). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, löslich in Benzol und Eisessig, fast unlöslich in Aether. — Wird bei 52° weichend, $[\alpha]_D = 31^\circ$. Giebt beim Verseifen mit Alkohol und Baryt Milchzucker. irt FEHLING'sche Lösung.

Glukose $C_6H_{12}O_6$. *Bildung*. Beim Sättigen einer durch Eis gekühlten Lösung von Glukose in absol. Alkohol mit trockenem Chlorwasserstoffgas. — Die Lösung verdunstet, im Vacuum über H_2SO_4 verdunstet, der Rückstand mit etwas Baryt gesättigt, in Alkohol (94%) aufgenommen und in der Kälte verdunstet, endlich mit Wasser gewaschen (GAUTIER, *J.* 1874, 883). — Sehr hygroskopisches Gummi, leicht löslich in Wasser. Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung; nicht gährungsfähig. Geht beim Erhitzen mit Wasser auf 160° in einen Zucker $C_6H_{12}O_6$ über, der sehr süß schmeckt, CuO aber nur sehr schwer gährt.

Acetyldiglukose $C_{28}H_{38}O_{19} = C_{12}H_{14}(C_2H_3O)_6O_{11}$. *Bildung*. Aus Glukosetriacetylid überschüssigem Essigsäureanhydrid bei 160° (SCHÜTZENBERGER, NAUDIN, *Bl.* 12, 194). — Schmelzp.: 39–40°; spec. Gew. = 1,27 bei 16° (DEMOLE, *B.* 12, 1936). Löslich in Wasser. 100 Thle. Alkohol (spec. Gew. = 0,95) lösen bei 8° 0,870 und bei 16° 0,946 Thle. (D.). Giebt beim Verseifen Diglukose. — Durch Erwärmen von Acetyldiglukose mit geschmolzenem Natriumacetat und Essigsäureanhydrid auf 100° erhielt MONT, (*B.* 12, 1940):

Acetyldiglukose, die in blumenkohlartigen Gruppen (aus Aether) krystallisirte, beim Erhitzen schmolz, stark rechtsdrehend war und sich leicht in Aether löste. Nach HERZFELD, (*B.* 13, 266) schmilzt dieser Körper bei 134°.

Cellulose $C_{12}H_{22}O_{11}$ s. S. 588.

Asäure $C_{12}H_{22}O_{11}$ s. S. 598.

XXXVII. Einzelne Zuckerarten.

Raffinose $C_{18}H_{32}O_{16} + 2H_2O$. *Vorkommen*. In der Melasse des Rübenzuckers (SCHÜTZENBERGER, NAUDIN, *Bl.* 26, 365). — Krystalle, ohne süßen Geschmack. Stärker rechtsdrehend als Maltose. Verliert das Krystallwasser bei 140°. 1 Thl. löst sich in 7 Thln. Wasser in jedem Verhältniss in kochendem Wasser. 1 Liter Alkohol (von 90%) löst 1 g Raffinose.

Invert-Raffinose. *Vorkommen*. Im Rohrzucker; in der Melasse des Rübenzuckers (MÜNTZ; GIRARD, LABORDE, *B.* 9, 350). — Nicht krystallisirbar. Optisch-inaktiv. FEHLING'sche Lösung. — Durch Vermischen von 500 g weißem Honig mit 1 Liter von 90% und Abkühlen auf 0° erhielt MAUMENÉ (*J.* 1874, 794) einen Niederschlag, der sich in Wasser fast vollkommen löste und optisch-inaktiv war.

Indiglucein $C_{26}H_{34}O_{17}$. *Bildung*. Bei der Spaltung von Indikan durch verdünnte Säure oder Alkalien. $C_{36}H_{54}NO_{17}$ (Indikan) + $2H_2O = 3C_{26}H_{34}O_{17}$ (Indiglucein) + (Indigblau) (SCHUNCK, *J.* 1858, 470). — Syrup. Nicht gährungsfähig.

$O_2 \cdot 2PbO$ (im Vacuum getrocknet). *Bildung*. Beim Fällen von Indiglucein mit ammonium Bleiacetat.

Carminzucker $C_{17}H_{16}O_8$ (bei 50°), $C_6H_8O_4$ (bei 100°). *Bildung*. Beim Kochen von Carmin mit verdünnter Schwefelsäure. $C_{17}H_{16}O_8$ (Carminsäure) + $2H_2O = C_6H_8O_4$ (Carminzucker) + $C_{11}H_{12}O_4$ (Carminroth) (HLASIWETZ, GRABOWSKI, *A.* 143, 330). — Amorph, hygroskopisch. Optisch-inaktiv. Reducirt sehr leicht FEHLING'sche Lösung. Nicht gährungsfähig. In Alkohol nur spurenweise löslich.

Formosan $C_7H_{14}O_6$. *Bildung*. Entsteht, neben Ameisensäure, beim Kochen von Dimethyläther C_2H_6O mit Kalkwasser. $8C_2H_6O = 3C_7H_{14}O_6 + 3CH_4O$. — Man

Die Baumwolle wird in Strings zu
zusammengedrückt, dann gewaschen und getrocknet.
In den letzten 20 Jahren ist das Gewicht einer abgekühlten
Baumwollfaser von 1,450 auf 1,480 und 1,490 Schweißsäure
abgepresst und 48 Stunden lang in frischer

Die Baumwolle wird in Strings zu
zusammengedrückt, dann gewaschen und getrocknet.
In den letzten 20 Jahren ist das Gewicht einer abgekühlten
Baumwollfaser von 1,450 auf 1,480 und 1,490 Schweißsäure
abgepresst und 48 Stunden lang in frischer

Die Baumwolle wird in Strings zu
zusammengedrückt, dann gewaschen und getrocknet.
In den letzten 20 Jahren ist das Gewicht einer abgekühlten
Baumwollfaser von 1,450 auf 1,480 und 1,490 Schweißsäure
abgepresst und 48 Stunden lang in frischer

Die Baumwolle wird in Strings zu
zusammengedrückt, dann gewaschen und getrocknet.
In den letzten 20 Jahren ist das Gewicht einer abgekühlten
Baumwollfaser von 1,450 auf 1,480 und 1,490 Schweißsäure
abgepresst und 48 Stunden lang in frischer

Die Baumwolle wird in Strings zu
zusammengedrückt, dann gewaschen und getrocknet.
In den letzten 20 Jahren ist das Gewicht einer abgekühlten
Baumwollfaser von 1,450 auf 1,480 und 1,490 Schweißsäure
abgepresst und 48 Stunden lang in frischer

Die Baumwolle wird in Strings zu
zusammengedrückt, dann gewaschen und getrocknet.
In den letzten 20 Jahren ist das Gewicht einer abgekühlten
Baumwollfaser von 1,450 auf 1,480 und 1,490 Schweißsäure
abgepresst und 48 Stunden lang in frischer

ausgefällt. Die natürlich vorkommenden Pflanzenmembranen widerstehen oft hart der Wirkung des Kupferoxydammoniaks, infolge ansehnlicher Beimengungen. Erst beim Entfernen der Letzteren löst sich die Membran in Kupferoxydammoniak. — $C_6H_{10}O_5$ löst sich nicht in Nickeloxydulammoniak (Unterschied der Cellulose von der in Oxydammoniak löslichen Seide (SCHLOSSBERGER, A. 107, 21).

Cellulose ist sehr widerstandsfähig gegen Reagenzien. Ein Faulen der Cellulose (im Holz) wird nur hervorgerufen durch die Beimengungen an stickstoffhaltigen organischen Substanzen u. s. w. — Schwedisches Filtrirpapier bräunt sich bei 210° nur langsam. Beim Erhitzen mit Wasser, im Rohr, wird es aber schon bei 200° stark bräunt, indem gleichzeitig CO_2 , Ameisensäure, Brenzkatechin (HOPPE, B. 4, 15) und Glukose (MULDER, J. 1863, 567) gebildet werden. — Cellulose löst sich in conc. Schwefelsäure, dabei in Amyloid übergehend. Wird die mit Wasser verdünnte Lösung rasch erhitzt, so bilden sich Dextrin und schließlich Glukose (Darstellung von Dextrin aus Holz) (BÉCHAMP, A. 100, 367). In ähnlicher Weise wirken conc., heisse Ammoniaklösung (BARRESWIL, RILLIET, J. 1852, 657) und conc. Salzsäure (BÉCHAMP) auf $C_6H_{10}O_5$. —

Nachweis der Cellulose. 1. Dieselbe ist durch ihre Unlöslichkeit in den gewöhnlichen Lösungsmitteln charakterisirt; 2. durch ihr Verhalten gegen $KClO_3$ und Salpetersäure; 3. durch die Löslichkeit in Kupferoxydammoniak (Unterschied von Stärke). — 4. Man erkennt Cellulose durch Schwefelsäure oder Chlorzink in Amyloid über und erkennt Letzteres durch Blaufärbung durch Jod. Zu diesem Zweck versetzt man 100 Thle. einer wässrigen Ammoniaklösung (spec. Gew. $\approx 1,8$) mit 6 Thln. KJ und so viel Jod, als sich zu lösen vermag. Die Pflanzenmembranen färben sich mit diesem Reagenz sofort blau oder violett. Verholzte oder verkorkte Membranen müssen erst durch Kochen mit Salpetersäure gelblich gereinigt werden (RADLKOEFER, A. 94, 332).

Quantitative Bestimmung. Man verfährt wie bei der Darstellung von reiner Cellulose (Waschen mit Alkohol und Aether, Behandeln mit $KClO_3$ und HNO_3 u. s. w.). Das Verfahren ist sehr zeitraubend und liefert zu niedrige Resultate, weil ein Theil der Cellulose zerstört wird. — 1 g der bei 100° getrockneten Substanz wird mit 40 ccm sehr conc. Schwefelsäure (3 ccm Schwefelsäure von 1,16 spec. Gew. zu 1 Liter verdünnt) 24 Stunden lang im Rohr auf $140-145^\circ$ erhitzt. Das Ungelöste wäscht man mit Wasser, Alkohol und zuletzt mit Aether. Es enthält dann noch Aschenbestandtheile beigemengt (PILLITZ, Fr. 11, 57). — 2 g bei $110-115^\circ$ getrockneter Substanz werden mit einem Gemisch von Benzol und starkem Alkohol ausgezogen und dann mit Wasser oder verdünntem Ammoniak ausgekocht. Man übergießt nun die Substanz mit 100 ccm Wasser und setzt so lange je 5—10 ccm Bromwasser (4 ccm Brom in 1 Liter Wasser) hinzu, bis die Flüssigkeit nach 12—24stündigem Stehen noch gelb erscheint. Dann wäscht man mit Wasser und erwärmt mit einem Gemisch von 500 ccm Wasser und 2 ccm NH_3 fast bis zum Sieden. Die filtrirte und gewaschene Masse wird nun aufs neue mit Bromwasser behandelt, wieder mit ammoniakhaltigem Wasser gewaschen u. s. w., bis Bromwasser keine Färbung der Flüssigkeit mehr hervorbringen (HUGO MÜLLER in SCHÖNBEIN'S Bericht über d. Entwickel. d. chem. Ind. 2, 27).

Verbindungen der Cellulose. Baumwolle in Natronlauge (spec. Gew. $\approx 1,342$) eingelegt, nimmt constant etwa 10% Natron auf, entsprechend der Formel $2C_6H_{10}O_5 \cdot NaOH$. — Wenn man sie in conc. Kalilauge 15% K_2O aufgenommen $= 2C_6H_{10}O_5 \cdot KHO$. Die Verbindungen werden schon durch CO_2 zerlegt (GLADSTONE, J. 1852, 823).

$C_{12}H_{20}O_7 \cdot PbO$. Bildung. Entsteht langsam bei der Einwirkung von PbO auf eine Lösung von Cellulose in Kupferoxydammoniak. — Beim Fällen letzterer Lösung mit Bleizucker erhält man verschiedene Verbindungen von Cellulose mit Bleioxyd (MULDER, J. 1863, 566). — Filtrirt man die Lösung in Bleiessigsäure auf und bildet $SC_6H_{10}O_5 \cdot 3PbO$ (VOGEL, J. 1858, 481). Man erhält die conc. Bleiessigsäure nicht durch Papier filtriren.

Salpetersaure Cellulose (Schießbaumwolle, Pyroxylin). **Bildung.** Beim Erhitzen von Cellulose (Baumwolle) mit Salpetersäure, unter verschiedenen Umständen, entstehen salpetersaure Verbindungen von wechselnder Zusammensetzung und Eigenschaften. Das säurereichste Produkt ist $C_{12}H_{14}(NO_3)_6O_{10}$ zusammengesetzt. Es ist sehr schwer löslich in Alkohol oder Aether. (Anwendung in der Sprengtechnik). Bei weiterer Nitrirung entsteht ein weniger explosives Präparat, das sich aber leicht in Alkohol löst (Colloxylin; Darstellung von Colloidum). Die Schießbaumwolle wurde 1846 von SCHÖNBEIN entdeckt (Phil. Mag. [3] 31, 7).

Die Cellulosenitraten sind folgende Eigenschaften gemeinsam (EDER, B. 13, 177; 1857): 1. Sie geben an Alkalien wechselnde Mengen Salpetersäure ab. 2. Beim Erhitzen mit conc. Schwefelsäure wird schon in der Kalte fast alle Salpetersäure ausgetrieben. 3. Beim Kochen mit Eisenvitriol und Salzsäure wird aller Stickstoff als Stick-

oxyd entwickelt. (Stickstoffbestimmung im Pyroxylin.) 4. Durch Kaliumsulfhydrat oxydulnatron, essigsaures Eisenoxydul wird Pyroxylin in gewöhnliche Cellulose über Cellulosenitrate: EDER.

Dinitrat $C_{12}H_{18}(NO_3)_2O_8$. *Bildung.* Bei der Einwirkung sehr verdünnter Salpeterschwefelsäure auf Cellulose; beim Behandeln der höheren Nitrate mit Kali oder Ammoniak (EDER; BÉCHAMP, J. 1852, 659; 1855, 684). — *Darstellung.* 2—4 g Collodiumwolle in 100 ccm Aetheralkohol und setzt 2—3 mal so viel Kali, in gelöst, hinzu, als zur Bindung aller Salpetersäure erforderlich ist. Nach 1—2 Stunden filtrirt, mit Wasser verdünnt und die klare Lösung mit verd. Schwefelsäure gefällt.

Flockiges Pulver, das zu einem gelblichen Gummi eintrocknet. Leicht löslich in absolutem Alkohol, Aetheralkohol, Eisessig, Holzgeist, Essigäther, Aceton, sehr in reinem Aether. Löslich in Kalilauge, unter theilweiser Zersetzung und Bildung braunschwarzen, gummösen Masse. — Verpufft bei 175°. Schwer entzündlich. Ätherisch-alkoholische Lösung hinterlässt, beim Verdunsten auf einer Glasplatte opake, milchig-trübe, mürbe Collodiumhaut. (Charakteristisch; — Nachweis von im Pyroxylin.)

Trinitrat $C_{12}H_{17}(NO_3)_3O_7$ und **Tetranitrat** $C_{12}H_{16}(NO_3)_4O_6$ entstehen neben bei kurzer Behandlung (5—15 Min.) von Baumwolle mit (gleichen Volumen) Schwefelsäure (spec. Gew. = 1,845) und Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4). Eine Trennung der Nitrate gelang nicht (EDER).

Das **Trinitrat** löst sich leicht in Essigäther, Holzgeist und kochendem Alkohol. Es löst sich langsam in kaltem, absoluten Alkohol (Trinitrat nach GLADSTONE: 660; BÉCHAMP, J. 1855, 683). Tri- und Tetranitrat werden von Kalilauge oder Ammoniak in Dinitrat verwandelt.

Das **Tetranitrat** ist in Alkohol oder Aether unlöslich, löst sich aber leicht in Aetheralkohol, Essigäther, Holzgeist, in einem Gemenge von Essigsäure und Alkohol. Langsam löslich in kochendem Eisessig.

Pentanitrat $C_{12}H_{15}(NO_3)_5O_5$. *Bildung.* Entsteht, neben wechselnden Mengen Tetra- oder Hexanitrat, beim Behandeln von Baumwolle mit Schwefelsäure und Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4), in der Kälte. Rein erhält man dasselbe durch Zerlegung Hexanitrates mit Schwefelsäure (EDER). — *Darstellung.* Man löst Cellulosehexanitrat mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,40) bei 40—60°, kühlt auf 0° ab und fällt die Lösung mit dem vierfachen Volumen Schwefelsäure (spec. Gew. = 1,840) bei 0°. Das Gemisch wird in viel Wasser gegossen, der Niederschlag mit Wasser und schließlich einmal mit Alkohol gewaschen. Er wird dann in Aetheralkohol gelöst und mit Wasser gefällt (EDER). — Das **Pentanitrat** ist in Alkohol oder Aether, leicht löslich in Aetheralkohol und in Essigäther. In Kalilauge in Dinitrat $C_{12}H_{18}(NO_3)_2O_8$ übergeführt. Wenig löslich in kalter Essigsäure.

Hexanitrat $C_{12}H_{14}(NO_3)_6O_4$. *Darstellung.* Bei 100° getrocknete Baumwolle wird 24 Stunden lang in einem auf 10° abgekühlten Gemisch von 1 Vol. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5) und 3 Vol. Schwefelsäure (spec. Gew. = 1,845) liegen. Sie wird dann mit Wasser gewaschen und zuletzt mit einem Gemisch von 1 Thle. Alkohol (von 95%) und 3 Thle. Wasser so lange noch niedrigere Nitrate ausgezogen werden (EDER; vgl. ABEL, J. 1876, 111; KERCKHOFF, REUTER, u. a. J. 1847/48, 1133). — Der Baumwolle ähnliche Masse. Explodirt bei 160—170°. Explosiv. Unlöslich in Aether, absolutem Alkohol, Eisessig, Essigäther. Löst sich langsam in sehr viel Aceton. — Völlig säurefreies Hexanitrat wird sich nur spurenweise bei 100°. Wird es mit Sodalösung gewaschen, so ist es haltbar (EDER; ABEL, J. 1867, 913; auch J. 1866, 861).

Käufliches Pyroxylin. Die eigentliche Schiefsbaumwolle (zu Explosivpulver) besteht aus Cellulosehexanitrat. Die käuflichen Colloxyline (zur Photographie) bestehen aus den niedrigeren Nitraten (meist Tetra- und Pentanitrat). Das durch Nitriren von Baumwolle bereitete Pyroxylin ist nicht sehr haltbar. Es zerfällt bei längerem Aufbewahren freiwillig unter Entwicklung salpetriger Dämpfe. Explodirt im Sonnenlichte (GLADSTONE, J. 1852, 660; HOFMANN, A. 115, 283). Wiederholt freiwillige Explosionen des aufbewahrten Pyroxylins vorgekommen (MAUREY, J. 1861, 471). Unter den Produkten der Selbstzersetzung von Pyroxylin sind CO_2 , Ameisensäure (BONET, J. 1861, 713), Oxalsäure und Gummi (HOFMANN; LUCA, J. 1861, 713) wiesen worden.

Pyroxylin nach LENK (J. 1864, 796). Die Baumwolle wird in Strängen zu einem dicken Strang zusammengepresst, in kochende Potaschelösung getaucht, dann gewaschen und getrocknet. 2 Stränge werden einige Minuten lang in das 300 fache Gewicht einer abgekühlten Schwefelsäure (1 Thl. Salpetersäure [spec. Gew. = 1,485] und 3 Thle. Schwefelsäure [spec. Gew. = 1,84]) getaucht, dann etwas abgepresst und 48 Stunden lang in frischer

säure gelassen. Das erhaltene Pyroxylin wird ausgeschleudert, anhaltend mit gewaschen, in eine kochende Potaschelösung getaucht und wieder mit Wasser gewaschen.

unprimirtes Pyroxylin nach ABEL (*J.* 1871, 1030). Dieses sehr haltbare wird bereitet durch 24stündiges Eintauchen von 1 Thl. sorgfältig getrockneter Baumwolle in 10 Thln. eines Gemisches von 1 Thl. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5) und 9 Thln. Schwefelsäure (spec. Gew. = 1,85). Die Masse wird gewaschen, im Holländer zerhackt, hierauf mit heissem Wasser gewaschen und durch hydraulische Presse in cylindrische Stücke geformt. Angezündet brennt das gepresste Pyroxylin wie Zunder. Es explodirt nur bei der Entzündung durch Knallquecksilberlösung in Torpedos u. s. w.)

Colloxylin. Das für die Zwecke der Photographie (zu Collodium) bestimmte Pyroxylin wird nach MAXN (*J.* 1853, 547) durch Eintragen von 1 Thl. Baumwolle in ein 50° warmes Gemisch von 20 Thln. pulverisirtem Kalisalpeter und 31 Thln. Schwefelsäure (1,830–1,835). Das Gemenge bleibt 24 Stunden lang bei 28–30° stehen und hierauf mit Wasser gewaschen. Es löst sich in einer Mischung von 7–8 Thln. wasserhaltigen Aether und 1 Thl. Alkohol leicht auf. Nach HADOW (*J.* 1854, 626) ist ein solches Colloxylin Tetranitrocellulose $C_6H_7(NO_2)_4O_5$. — VON LUCHS: *J.* 1862, 467. — Nach SUTTON (*J.* 1862, 468) gewinnt man ein in absol. Aether (ohne Aetherzusatz) lösliches Präparat durch 5 Minuten langes Eintauchen von Baumwolle in ein 80° warmes Gemisch von 4 Thln. Schwefelsäure (1,83) und 3 Thln. Salpetersäure (1,4).

Pyroxylin explodirt beim Schlag mit dem Hammer oder beim Erhitzen auf etwa 150°.

Die lockere Schiefsbaumwolle brennt angezündet ohne Explosion ab. Man kann sie ruhig auf der Hand abbrennen; sie verbrennt auf Schiefspulver, ohne dieses zu entzünden.

Verbrennungsprodukte des Pyroxylins in verschlossenen: KAROLYI, *J.* 1863, 100. In luftverdünnten Räumen: ABEL, *J.* 1864, 801. Entzündet man mit CS_2 , Aether, u. s. w. getränktes Pyroxylin, so brennen nur die Flüssigkeiten ab, ohne dass das Pyroxylin explodirt (BLEEKRODE, *J.* 1871, 1030). Ein Stück Phosphor schmilzt und brennt auf dem brennenden, angefeuchteten Pyroxylin, ohne selbst zu verbrennen (ABEL, *J.* 1871, 1030).

1 Kilo Schiefsbaumwolle entwickelt beim Verbrennen 0,853 Kilo Gase (bei 0° und 760 mm) und entwickelt 1056,3 Calorien (ROUX, SARRAT, *J.* 1890, 49). Vgl. HECKER, SCHMIDT und TESCHMACHER, PORRET, *J.* 1847 48, 1111). Hexanitrat) löst sich nicht in Alkohol, Aether, Essig, Kupferoxydammoniak (BERGER, *J.* 107, 26); löst sich in Essigäther (SCHÖNBEIN, BÖTTGER, *J.* 1847 48, 1111). In Holzgeist (PLESSY, SCHLUMBERGER, *J.* 1871, 550). Löst sich bei 80–90° in Salpetersäure (VRIJ, *J.* 1847 48, 1139; PORRET, *J.* 1847 48, 1138); in conc. Salzsäure, in conc. unter Zersetzung (BÉCHAMP, *J.* 1855, 684). Löst sich leicht in conc. Schwefelsäure selbst in Säure vom spec. Gew. = 1,5–1,7. Die Lösung entwickelt bei 100° CO_2 und NO (KERCKHOFF, REUTER, *J.* 1847 48, 1137). Bleibt die Lösung kalt stehen, wird sie nach einigen Stunden Celluloseschwefelsäure.

Nach BÉCHAMP (*J.* 1855, 684) löst sich Pyroxylin nicht in Schwefelsäure von der Zusammensetzung $H_2SO_4 \cdot H_2O$; wenn damit in Berührung, wird aber Salpetersäure abgeschieden. — Beim Schütteln mit conc. Schwefelsäure und Quecksilber entweicht aller Stickstoff als NO (Analyse des Pyroxylins: CRUM, *J.* 1847 48, 957, vgl. Nitroglycerin. Von Eisenchlorür wird Pyroxylin-Cellulose übergeführt (BÉCHAMP, *J.* 1853, 550; 1855, 686); ebenso durch alkoholisches Kaliumsulfhydrat (HADOW, *J.* 1854, 626).

Pyroxylin löst sich bei 10 Minuten Kochen mit einer conc. Zinnoxidnatriumlösung völlig auf. Aus der Lösung wird durch Salzsäure regenerirte Cellulose niedergeschlagen. Cellulose ist unlöslich in Zinnchlorid, man kann also durch dieses Reagenz das Pyroxylin auf einen Gehalt an Cellulose prüfen (BÖTTGER, *Fz.* 13, 339).

Pyroxylin löst sich beim Erwärmen in Natronlauge unter Bildung von salpetersaurem und salpetrigsaurem Alkali. Bei längerer Einwirkung entstehen organische Säuren. Auch Ammoniak wirkt Salpetersäure zersetzend.

Anwendung des Pyroxylins. Die im Jahre 1846 angestellten Schiefsversuche ergaben günstigste Resultate. Man fand die Gasentwicklung bei der Explosion zu plötzlich und gefährlich für die Geschütze. Auch sollten die auftretenden salpetrigen Dämpfe das Eisenwerkzeug angreifen. Günstigere Versuche erhielten in neuerer Zeit LENK (*J.* 1864, 797) und SEEL (*Bl.* 3, 468).

Die Hauptanwendung des Pyroxylins findet in der Sprengstoffherstellung statt. — Celluloid ist ein inniges Gemenge von Pyroxylin und Campher, das durch Pressen gedichtet wird. Es wird bei 125° plastisch und lässt sich in beliebigen Formen formen. Man färbt es und verwendet es an Stelle von Elfenbein. (Vgl. Wagner, *Jahresb.* 1878, 1162). — Collodium wird durch Auflösen schwach

Cellulose (Dinitrocellulose) in Aetheralkohol bereitet. Das Collodium der Pharmazeuten wird durch Eintragen von 1 Thl. Baumwolle in ein 50° warmes Gemisch von 20 Thln. pulverisirtem Kalisalpeter und 31 Thln. Schwefelsäure (1,830–1,835) bereitet.

Das Collodium der Pharmazeuten wird durch Eintragen von 1 Thl. Baumwolle in ein 50° warmes Gemisch von 20 Thln. pulverisirtem Kalisalpeter und 31 Thln. Schwefelsäure (1,830–1,835) bereitet.

Das Collodium der Pharmazeuten wird durch Eintragen von 1 Thl. Baumwolle in ein 50° warmes Gemisch von 20 Thln. pulverisirtem Kalisalpeter und 31 Thln. Schwefelsäure (1,830–1,835) bereitet.

Das Collodium der Pharmazeuten wird durch Eintragen von 1 Thl. Baumwolle in ein 50° warmes Gemisch von 20 Thln. pulverisirtem Kalisalpeter und 31 Thln. Schwefelsäure (1,830–1,835) bereitet.

Das Collodium der Pharmazeuten wird durch Eintragen von 1 Thl. Baumwolle in ein 50° warmes Gemisch von 20 Thln. pulverisirtem Kalisalpeter und 31 Thln. Schwefelsäure (1,830–1,835) bereitet.

Das Collodium der Pharmazeuten wird durch Eintragen von 1 Thl. Baumwolle in ein 50° warmes Gemisch von 20 Thln. pulverisirtem Kalisalpeter und 31 Thln. Schwefelsäure (1,830–1,835) bereitet.

Das Collodium der Pharmazeuten wird durch Eintragen von 1 Thl. Baumwolle in ein 50° warmes Gemisch von 20 Thln. pulverisirtem Kalisalpeter und 31 Thln. Schwefelsäure (1,830–1,835) bereitet.

Das Collodium der Pharmazeuten wird durch Eintragen von 1 Thl. Baumwolle in ein 50° warmes Gemisch von 20 Thln. pulverisirtem Kalisalpeter und 31 Thln. Schwefelsäure (1,830–1,835) bereitet.

Das Collodium der Pharmazeuten wird durch Eintragen von 1 Thl. Baumwolle in ein 50° warmes Gemisch von 20 Thln. pulverisirtem Kalisalpeter und 31 Thln. Schwefelsäure (1,830–1,835) bereitet.

Das Collodium der Pharmazeuten wird durch Eintragen von 1 Thl. Baumwolle in ein 50° warmes Gemisch von 20 Thln. pulverisirtem Kalisalpeter und 31 Thln. Schwefelsäure (1,830–1,835) bereitet.

Das Collodium der Pharmazeuten wird durch Eintragen von 1 Thl. Baumwolle in ein 50° warmes Gemisch von 20 Thln. pulverisirtem Kalisalpeter und 31 Thln. Schwefelsäure (1,830–1,835) bereitet.

Das Collodium der Pharmazeuten wird durch Eintragen von 1 Thl. Baumwolle in ein 50° warmes Gemisch von 20 Thln. pulverisirtem Kalisalpeter und 31 Thln. Schwefelsäure (1,830–1,835) bereitet.

graphen erhält man durch Auflösen von 1 Thl. Colloxylin in 25 Thln. Alkohol und 25 Thln. Aether. Es wird dann noch mit der alkoholischen Lösung der Jod-Bromüre (CdJ_2 , CdBr_2 , ...) versetzt. — Das Collodium der Apotheken stellt man da Auflösen von 1 Thl. Colloxylin in 3 Thln. Alkohol und 18 Thln. Aether. Um die diumüberzüge elastischer zu machen, wird das Collodium mit etwas Ricinusöl u. s. w. v — Durch Uebergießen der inneren Wand eines Kolbens mit Collodium, Ausblasen des Aethers und Ausziehen der Luft lassen sich kleine Luftballons darstellen. Das Collodium hinterlässt beim Verdunsten eine zusammenhängende, durchsichtige Haut von Colloxylin (Dinitrocellulose?). Durch Zusatz von Wasser fällt das Colloxylin aus dem Collodium strukturlos aus. Es ist unlöslich in Kupferoxydammoniak, aber löslich in Aether und Alkohol.

Nach BLONDEAU (*J.* 1864, 569; 1865, 595) absorbiert Pyroxylin Ammoniakgas und erzeugt die Verbindungen $\text{C}_{12}\text{H}_{20}(\text{NO}_2)_5(\text{NH}_2)\text{O}_{11}$, $\text{C}_{12}\text{H}_{19}(\text{NO}_2)_5(\text{NH}_2)_2\text{O}_{10}$, $\text{C}_{12}\text{H}_{18}(\text{NO}_2)_5(\text{NH}_2)_3\text{O}_9$ (?) u. s. w.

Celluloseschwefelsäure $\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}_{10}(\text{SO}_3)_2$ (?). *Bildung.* Beim Auflösen von Cellulose in conc. Schwefelsäure, Verdünnen der Lösung mit Wasser und Sättigen mit PbCO_3 u. s. w. (BLONDEAU, *Berz. Jahresb.* 25, 582; MARCHAND, *Berz. J.* 26, 186). Die freie Säure ist ein zerfließlicher Syrup. Sie zerfällt beim Erwärmen mit Wasser in Dextrin und Schwefelsäure (BL.). Die Salze sind amorph. Calciumsalz: $\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{O}_{10}(\text{SO}_3)_2\text{Ca}$ (nach BLONDEAU), $\text{C}_{33}\text{H}_{48}\text{SO}_{13}\text{Ca}_2$ (nach MARCHAND). — Pyroxylin löst sich in conc. Schwefelsäure unter Abgabe von Salpetersäure und Bildung einer Celluloseschwefelsäure (GINTL. *Z.* 1869, 703).

Nach FEHLING (*A.* 53, 135) kommt der Celluloseschwefelsäure eine wechselnde Zusammensetzung zu. Sie soll identisch sein mit dem Produkte der Einwirkung von conc. Schwefelsäure auf Stärke und beim Behandeln mit Wasser in Schwefelsäure und Glucose zerfallen. Dem widerspricht die Angabe von BLONDEAU (s. o.).

Triacetylcellulose $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_5 = \text{C}_6\text{H}_7(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_3\text{O}_5$. *Bildung.* 1 Thl. Cellulose (Wolle, Filtrirpapier) wird mit 6–8 Thln. Essigsäureanhydrid auf 180° erhitzt (SCHERER, NAUDIN, *Z.* 1869, 264). — Flocken. Unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether in conc. Essigsäure. Wird von Alkalien leicht zerlegt in Essigsäure und Cellulose. Essigsäureanhydrid ist ohne Wirkung. Lässt man kleinere Mengen (2 Thle.) Essigsäure auf Cellulose einwirken, so erhält man Mono- und Diacetylcellulose. — Durch Behandlung von Filtrirpapier mit Natriumacetat, Essigsäureanhydrid und einigen Tropfen Essigsäure erhielt FRANCHIMONT (*B.* 12, 1941) acetylierte Triglukose $\text{C}_{18}\text{H}_{21}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_3$, die aus Alkohol in mikroskopischen Nadeln krystallisirte, bei 212° schmolz, sich in Wasser, wenig in kaltem Alkohol und noch weniger in Aether löste.

Papierfabrikation. Dieselbe bezweckt die Herstellung einer möglichst reinen Cellulose, deren Cohäsion dabei völlig zerstört wird. Das geeignetste Rohmaterial sind Lumpen (Baumwolle- und Leinenabfälle), da diese schon ziemlich reine Cellulose enthalten und durch den Gebrauch genügend mürbe gemacht worden sind. Die Lumpen werden mit der Hand sortirt, weil der wechselnde Zustand der Reinheit eine Färbung derselben eine verschiedene Reinigung erfordert. Die sortirten Lumpen werden in grobe Stücke zerschnitten und dann in einer Siebmaschine (eine sechs- oder achtzählige mit Drahtnetz überzogene Trommel, die sich um ihre Längsachse dreht) von anhängendem Schmutz befreit. Es folgt nun das Waschen der Lumpen mit Wasser und Soda und hierauf das Kochen mit Natronlauge, unter Druck. Die Lumpen werden im Holländer grob zerfasert und dadurch in Halbzeug verwandelt. Das nasse Halbzeug wird in Kammern der Wirkung des Chlorgases ausgesetzt, alsdenn mit Wasser gewaschen, zuletzt unter Zusatz von Antichlor (Na_2SO_3 , NaHSO_3 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) und Gasseife gewaschen, um das Halbzeug möglichst fein zerfasert, d. h. in Ganzzeug umgewandelt.

Die Holländer bestehen aus einer in einem Kasten befindlichen Welle, an der an der Peripherie Messer angebracht sind. Unterhalb der Welle befindet sich eine Reib- oder stehender Messer. Der Kasten wird mit Wasser angefüllt, die Lumpen hineingegeben und die Welle in lebhafte Rotation versetzt. Die Lumpen werden (längs einer Ebene) den Messern zugeführt und hier zerkleinert. Dabei wird fortwährend Wasser dem Holländer zugeführt und das schmutzige Wasser abgeleitet.

Handelt es sich um die Herstellung von ungeleimtem Papier (Filtrirpapier, Zuckerpapier), so ist der Papierbrei nunmehr genügend vorbereitet, um auf der Papiermaschine in Papier verwandelt zu werden. Bei den geleimten Papieren erfolgt vorher das Leimen, durch Zusatz von Füllstoffen (Kreide, Gyps, Thon und Baryumsulfat in Form; Letzteres besonders für Kartons und Tapetenpapier), und dann das Bleichen durch Zusatz von Schmalte oder Ultramarin. Alle diese Stoffe werden dem Ganzzeug im Holländer zugesetzt. Dort erfolgt auch das Leimen, welches man in der Weise

zeife (dargestellt durch Auflösen von Harz in Soda und Einkochen der Lösung), er gelöst und mit etwas Stärke versetzt, in den Holländer gebracht wird. Nach Zeit giebt man Alaun oder besser Aluminiumsulfat hinzu und verursacht dadurch Abzug von freier Harzsäure, welche die schützende Decke auf dem Papier bildet (Z. B. 10, 1794).

vollständig hergerichtete Ganzzeug kommt endlich mit der erforderlichen Menge in die Zeugbütte, wo es in Bewegung erhalten wird, um stets in gleicher Lage zu bleiben. Dasselbst befinden sich Vorrichtungen (Sandfänger, Knotenfänger), Verunreinigungen zurückhalten, und ein Regulator, welcher den Zufluss der Masse reguliert.

Papiermaschine regelt. In dieser kommt der Papierbrei zunächst auf Metalltuch, das über Saugwannen geht, in welchen das meiste Wasser durch hydrostatischen Druck abgesogen wird. Ein weiterer Theil des Wassers wird durch mit Filz überzogene Pressen entfernt, zwischen welchen das unausgesetzt sich bildende Papierblatt geht. Es tritt hierbei vom Metalltuch auf ein Filztuch ohne Ende über. Der Rest des Wassers entweicht beim Ueberleiten des Papierbogens über große, hohle, durch Dampf erwärmte Walzen. Das Papier passiert nun noch Glättwalzen und wird schließlich auf Spindel aufgerollt.

Beim Ueberleiten wird das fertige Papier noch einer nachträglichen Leimung unterworfen, indem man es durch eine Auflösung von thierischem Leim hindurch zieht und dann trocknet.

Das Satiniren des Papiers erfolgt durch Pressen zwischen gusseisernen Walzen, indem man die einzelnen Bogen zwischen Zinkplatten schichtet und dann durch ein Walzenpaar gehen lässt. Bei der Fabrikation des Hand- oder „Büttenpapiers“ wird die vorbereitete Papiermasse auf einen Rahmen geschöpft, der auf der einen Seite mit einem Metalldrahtgewebe überzogen ist und dann auf ein Filztuch übertragen. Die Wasserzeichen werden mittelst Metalldraht auf das Drahtgewebe aufgedruckt (in der Papiermaschine geschieht dies auf der ersten Walzenpresse). Es schlägt der Draht an bestimmten Stellen eine geringere Menge Papierbrei nieder, wodurch das Papier durchlöcherig wird.

Der Bedarf an Papier weit größer ist als das jährliche producierte Quantum an Papier, so ist die Papierfabrikation schon seit Jahren gezwungen, sich nach Surrogaten zu wenden. Trotz der weiten Verbreitung der Cellulose ist aber nicht jede Pflanze zur Papierbereitung geeignet. Pflanzenzellen, welche eine glatte, gedrückte, runde oder abgeplattete Form besitzen, geben nur eine schwammige, zusammenhanglose Masse. Eine Papierbildung ist nur möglich bei Membranen, deren Länge ihre Breite um ein möglichst vielfaches übertrifft. Dabei brauchen die Fasern durchaus keine bedeutende Längen zu besitzen.

Die am meisten angewandten Surrogate sind Holz, Stroh und Espartogras. — Das Holz wird zerkleinert („geschliffen“) und dann unter Druck mit Aetznatron gekocht. Hierin lösen sich die stickstoffhaltigen Beimengungen, Harze, Lignin u. s. w. Man kann das Holzzeug und benutzt es nicht für sich, sondern nur als Zusatz zu anderen Surrogaten.

Stroh gewinnt man durch Einweichen in Wasser, Kochen mit Kalkmilch und Ueberleiten im Holländer ein Papierzeug, aus welchem das (brüchige) gelbe Packpapier, die Holzschachteln, Eisenwaaren) bereitet wird. Um es für feinere Papiersorten zu verwenden, muss es mit Natron, unter Druck, gekocht werden. Die Beimengungen lassen sich aus dem (kieselreichen) Stroh leichter entfernen als aus Holz. — Ähnlich wie aus Holz geschieht die Gewinnung eines Rohstoffes aus dem Espartogras, einer in Spanien und Afrika äußerst verbreiteten Binsenart (*Stipa tenacissima* L.). Das Espartogras enthält weniger Kieselerde als das Stroh. Andere Papiersurrogate: H. MÜLLER, *Hof- und Fabrik-Report*, 2, 76.

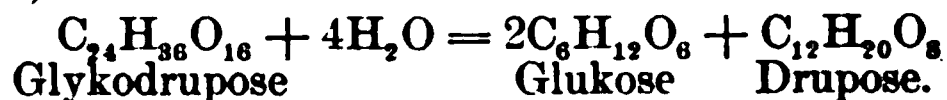
Das sog. „Reispapier“ wird nicht aus Reis bereitet, sondern aus dem Mark der auf den wachsenden Pflanze *Aralia papyrifera*. Das Mark wird durch große Messer in dünne Scheiben geschnitten.

Darstellung von Pergamentpapier zieht man ungeleimtes Papier 5–20 cm lang durch Schwefelsäure vom spec. Gew. = 1,66 (1 Vol. Vitriolöl, 1 Vol. Wasser), wäscht dann mit Wasser, schließlich unter Zusatz von etwas Alkali (Ammoniak). Die Schwefelsäure wird das Papier oberflächlich in Amyloid umgewandelt (s. dieses). Dadurch Eigenschaften, welche gestatten, dasselbe an Stelle von thierischer Blase gebrauchen. Das Pergamentpapier ist äußerst resistent. In Wasser aufgeweicht, lässt sich wie thierische Blase zum Ueberbinden von Flaschen benutzen. Durch die Poren des Pergamentpapiers diffundiren colloïdale Substanzen ebenso langsam hindurch, wie durch thierische Blase. (Anwendung des Pergamentpapiers zur Dialyse.) Vor der Verwendung als Blase besitzt das Pergamentpapier — ausser seiner Billigkeit — noch den Vortheil, nicht zu faulen. (Pergamentpapierschläuche zur Wurstfabrikation u. s. w.)

(BENTE, [B. 8, 476] erhielt bei dieser Spaltung nur halb so viel Glukose, als die Gleichung erfordert).

Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Giebt beim Schmelzen mit wenig brenzkatechinartige Körper und außerdem Oxalsäure und Bernsteinsäure (B. 8, 478). — Hinterlässt beim Kochen mit schwacher Salpetersäure Cellulose.

Drupose $C_{12}H_{20}O_8 = C_{12}H_{20}O_8$ (?). *Bildung.* Entsteht, neben Glukose, beim Kochen von Glukodrupose (die gereinigten Konkretionen der Birnen) mit verdünnter Salpetersäure (ERDMANN, A. 138, 7).



Grauröthlich. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln und in Kupferammoniak. Hinterlässt beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure Cellulose.

Tunicin $C_6H_{10}O_5$. *Vorkommen.* Als Tunicin bezeichnet BERTHELOT (A. 56, 149) die Cellulose des Thierreichs. Sie findet sich im häutigen Sack von *mammillaris* (SCHMIDT, A. 54, 318), im Mantel der Tunicaten (LÖWIG, KÖLLIKER, B. 37, 439; BERTHELOT). Nach VIRCHOW, (J. 1853, 592) findet sich im menschlichen Gehirn und in degenerirter menschlicher Milz ein „celluloseartiger“ Körper. — *Darstellung.* Man kocht den Mantel der Tunicaten (am besten frische *Phallusia mammillaris*) mit W. PAPIN'schen Topf, kocht hierauf mit verdünnter Salzsäure (oder Salpetersäure) und endlich conc. Kalilauge. Man wäscht schliesslich mit Alkohol u. s. w. (SCHÄFER, A. 160, 323).

Nach BERTHELOT verhält sich Tunicin im Allgemeinen wie Cellulose, ist aber widerstandsfähiger gegen Säuren. Es wird bei mehrwöchentlichem Kochen in verdünnter Schwefelsäure nicht verändert, geht aber beim Lösen in conc. Schwefelsäure beim Kochen der Lösung mit Wasser in Glukose über (vgl. FRANCHIMONT, B. 12, 193). Fluorborgas wird Tunicin in der Kälte nicht verändert, während Cellulose verkohlt.

Nach SCHÄFER ist die Thiercellulose identisch mit der Pflanzencellulose. Tunicin färbt sich in Kupferoxydammoniak, giebt mit conc. Schwefelsäure und Jod dieselbe Färbung wie Cellulose und wird von rauchender Salpetersäure in Colloxylin verwandelt. Verdünnte Schwefelsäure ist ohne Wirkung. — Nach LUCA ist in der Haut der Raupen (J. 1861, 721) und der Schlangen (J. 1863, 651) Cellulose enthalten, welche schon beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Glukose übergeht.

2. Stärke (*Amylum*) $C_6H_{10}O_5$ oder $C_{36}H_{62}O_{31} = 6C_6H_{10}O_5 + H_2O$. *Vorkommen.* Allgemein verbreitet im Pflanzenreich. Die Stärke ist das Hauptprodukt der Assimilationsthätigkeit der chlorophyllhaltigen Zelle. Sie findet sich daher in fast allen grünen beblätterten Pflanzen, während sie in den chlorophyllfreien Kryptogamen fehlt. Innerhalb der Pflanze entsteht die Stärke nur im Protoplasma. Sie hat namentlich in Organen an, welche bestimmt sind, als Reservestoffbehälter für die sich entwickelnde Sprosse zu dienen. Daher sammelt sie sich im Herbst in den Markstrahlen des Holzes an, ebenso in Knollen und Wurzeln (Kartoffeln), in Früchten (Korn, Eicheln, Reis), in Samen (der Cerealien, Leguminosen). — *Darstellung.* (Stärkefabrikation). In den Stämmen der Bäume ist meist zu wenig Stärke enthalten, als dass die Gewinnung derselben lohnte. Nur aus einigen Palmen stellt man Stärke dar. Die in vorzugsweise zur Stärkefabrikation benutzten Rohstoffe (Kartoffel, Weizen, Mais) sind in der Stärke als die Pflanzen der Tropengegenden (wie *Jatropha Manihot*, *Saghus Rumphii*).

1. Aus Kartoffeln. Die gewaschenen Kartoffeln werden zerrieben und der Ertrag auf Sieben bei stetem Zufluss von Wasser ausgewaschen. Zur Entfernung der beigemengten Nebensubstanzen wird die Stärke durch Schlämmen und Dekantiren von den sich leichter absetzenden Beimengungen befreit. Dem letzten Waschwasser wird meist etwas Schwefelsäure zugesetzt, durch die hartnäckig anhängende Faserstoff zurückgehalten wird. Die Abfälle der Stärkefabrikation enthalten noch ansehnliche Mengen Stärke und dienen hauptsächlich als Viehfutter. Die gewaschene Stärke entwässert man in Centrifugen und trocknet sie bei nur allmählich gesteigerter Hitze, indem sonst Kleisterbildung eintreten würde. Sie wird dann in Stücke zerhackt und gebeutelt. — Um Stärke in Stangenform zu bereiten, füllt man den noch feuchten Stärkebrei in Trichter mit vielen Oeffnungen. Werden diese Trichter über einen Rahmen geführt, so fällt die Stärke in Form von Fäden aus und wird dann getrocknet.

2. Aus Weizen. Der Weizen wird in Wasser eingeweicht, dann zerrieben und mit Wasser der Gährung überlassen. Hierbei tritt Säurebildung ein, infolge derer der Kleber zum Theil gelöst, zum Theil aufgelockert wird. Man wäscht nun die Stärke von der vergährten Masse aus und lässt absitzen. Die reinen Stärkekörner setzen sich zunächst am Boden ab, während sich der (meist gefärbte) Kleber an der Oberfläche lagert. Man reinigt durch Schlämmen und

bei Kartoffelstärke. — Da bei der Gährung der grösste Theil des Weizenklebers verloren so erscheint es viel rationeller, das Weizenmehl mit Wasser zum Teige anzurühren und auf Sieben, unter stetem Wasserzufluss, auszuwaschen. Man gewinnt hierbei den auch zur ähnlichen Nahrung geeigneten Kleber (GLUTEN) als Nebenprodukt.

3. Die Gewinnung der Stärke aus Mais (MAIZENA) erfolgt ganz wie jene aus Weizen (und, Amerika). — Von allen Rohstoffen ist der Reis am reichsten an Stärke. Seine Ver-
 ung erfordert aber zunächst eine Behandlung mit Aetznatron oder Sodalösung, da durch
 Quetachen die Trennung der Stärke von den übrigen Bestandtheilen nicht bewirkt werden

In der alkalischen Flüssigkeit löst sich ein Theil des Klebers. — Aus den Früchten
 Cassakastanie lässt sich sehr leicht, ähnlich wie aus Kartoffeln, Stärke darstellen.

Arrow-root. a) Westindisches, (Marantastärke). Aus den Knollen von *Maranta arun-*

sa L., *M. indica* u. a. — b) Ostindisches von *Curcuma angustifolia* Roxb. und *C. leu-*

iza Roxb. — Tapioca wird aus den Knollen von *Manihot utilisima* Pohl und auch aus

nipha Pohl u. a. bereitet (Südamerika). Die Knollen werden geschält, gewaschen, getrocknet

pulverisirt und bilden dann das käufliche Manioc. Durch Schlämmen bereitet man daraus

Stärke (Cassavestärke, brasilianisches Arrow-root). Die feuchte Stärke wird mittelst

gekörnt und die Körner auf erhitzten Metallplatten getrocknet. Hierdurch tritt eine partielle

Verkleisterung ein. Das Produkt ist die Tapioca des Handels, welche zum Theil in Europa

(besonders in Frankreich) aus Cassavemehl dargestellt wird. — Sago wird aus dem Marke einiger Palmen

(*Rumphii* W., auch *S. laevis* R. und *S. farinifera* Lam...) bereitet (Ostindien, West-

Indien). Die vor dem Eintritt der Blüthe gefällten Stämme werden gespalten, das Mark

abgenommen, zerkleinert und auf Sieben ausgewaschen. Die feuchte Stärke wird gekörnt

und die Körner erhitzt, wodurch wiederum eine partielle Verkleisterung eintritt, wie bei der

Kartoffelstärke. In Europa bereitet man künstlichen Sago aus Kartoffelstärke, indem die feuchte Stärke

auf Sieben gerieben wird und das Durchgeriebene in Rollfässer kommt. Die Körner werden

auf eisernen Platten auf 100° erhitzt und durch eingeleiteten Wasserdampf „verglast“.

Die Stärke bildet mehr oder weniger rundliche Körner, die geschichtet sind. In der

Mitte des Korns befindet sich stets ein Kern, um welchen die Schichten gelagert sind. Die

Struktur lässt sich nicht immer unmittelbar erkennen. Durch verdünnte Säuren oder

alkalische Lösungen oder noch besser durch Chromsäurelösung wird die Schichtung leichter sichtbar

(Weizenstärke).

Die Grösse der Stärkekörner schwankt sehr; nicht blos je nach deren Abstam-

ung, sondern auch bei Stärke von einer und derselben Pflanzenart. Die grossen, linsen-

förmigen Stärkekörner des Weizens haben (bei *Triticum vulgare*) einen Durchmesser von

$0-0,0390$ mm, im Mittel = $0,0282$ mm (*Wiesner, Rohstoffe des Pflanzenreichs*,

3). Die kleinsten Stärkekörner ($0,002-0,015$ mm im Durchmesser) finden sich im

Hafer, Buchweizen, — mittlere Körner ($0,02-0,05$ mm) finden sich in Mais,

Gerste, Weizen, Roggen u. s. w., — grosse Körner, mit bloßem Auge

erkennbar, in der Kartoffel, echtem Sago (*WIESNER*).

Die Stärkekörner polarisiren das Licht nach Art der sogen. doppelt brechenden

Substanzen. Spec. Gew. der Stärke aus:

| | lufttrocken | bei 100° getrocknet |
|------------|-------------|----------------------------|
| Kartoffeln | 1,5029 | 1,6330 |
| Arrow-root | 1,5045 | 1,5648. |

WIESNER, Fr. 5, 305). — Die Stärke ist sehr hygroskopisch; die Eichelstärke am

meisten, die Weizenstärke am wenigsten. Erstere kann bis zu 23% Wasser aufnehmen,

die Eichelstärke höchstens $18,9\%$ (*NOSSIAN, J. 1861, 714*).

Die Stärke besteht aus einem innigen Gemenge zweier isomerer Körper, von denen die

Granulose, das eigentliche Amylum, als Granulose bezeichnet wird, während der andere

Cellulose oder ein celluloseartiger Körper ist (*NÄGELI, J. 1859, 544*). Durch

verdünnte Säuren und Fermente (Speichel) kann das Gemenge zerlegt werden: die Granu-

lose löst sich, die Cellulose bleibt zurück. Die Trennung erfolgt in 2–4 Tagen, wenn

1 Thl. Stärke mit 36–40 Thln. conc. Kochsalzlösung, die 1% wasserfreie Salzsäure

enthält, bei 60° digerirt (*SCHULZE, Sachsse, Farbstoffe u. s. w. p. 123*). Behandelt man

Stärkekleister (5–6 g Stärke auf 100 ccm Wasser) 4–8 Minuten lang mit filtrirtem

Malzextrakt in der Kälte, so löst sich die Granulose vollständig (*BROWN, HERON, A.*

90). Die Stärkcellulose ist unlöslich in Wasser und wird von Malzextrakt nicht

gelöst. Bei längerem Kochen mit Wasser löst sich der grössere Theil unter Bildung

löslicher Stärke. Der unlösliche Antheil löst sich leicht in Kalilauge und geht beim

Erhitzen damit in lösliche Stärke über (*BROWN, HERON*). Die Stärkcellulose färbt sich

mit schwach rothgelb oder bräunlich, mit Schwefelsäure und Jod aber blau. Durch

Behandlung mit Wasser scheint sie in Granulose überzugehen. In der Weizenstärke finden

3% , in der Kartoffelstärke $5,1\%$ Cellulose (*DRASENDORFF*).

Während man bisher die Stärke als $C_6H_{10}O_5$ zusammengesetzt betrachtete, hat NÄGELI zuerst die Formel $C_{36}H_{62}O_{31}$ auf, welche SACHSSE durch Bestimmung der an 100—110° getrockneter) Stärke gebildeten Glukosemenge bestätigt fand. (Fr. 17, Die lufttrockne Stärke hält durchschnittlich 17,7% Wasser, entsprechend der Formel $C_{36}H_{62}O_{31} + 12H_2O$. Dieses Wasser entweicht vollständig bei 100—110°.

Löslichkeit der Stärke. Unverletzte Stärkekörner lösen sich nicht in Wasser, wird aber Stärke mit kaltem Wasser gerieben, so löst sich ein Theil derselben auf. Die Lösung lässt sich filtriren, giebt aber durch Dialyse keine Stärke ab. Die Stärke wird durch Jod blau gefärbt und ist stark rechtsdrehend; durch Zusatz von Ammoniak u. s. w. kann die gelöste Stärke gefällt werden (JESSEN, J. 1859, 544; DELFFS, J. 1855, 545; FLÜCKIGER, J. 1860, 500). In conc. Brom- und Jodkaliumlösung quillt Stärke stark auf und löst sich dann in Wasser unter Zurücklassung von etwas Cellulose (FLÜCKIGER, J. 1865, 596). Aehnlich verhält sich Chlorcalcium (FLÜCKIGER). Durch verdünnte Salzsäure kann Stärke ebenfalls löslich gemacht werden, am langsamsten durch Essigsäure (BÉCHAMP, J. 1856, 672), weit rascher durch Mineralsäuren, welche aber die lösliche Stärke bald in Dextrin und Zucker überführen. Während lösliche „Stärke“ durch Jod blau gefärbt wird, zeigt das Präparat, welches man durch Kochen von Stärke mit verdünnter Schwefelsäure erhält (MUSCULUS, J. 1874, 881), mit Jod eine rothe bis braune Färbung. In concentrirter Lösung und beim Eintrocknen wird es aber durch Jod blau gefärbt (MUSCULUS, MEYER, H. 4, 452). Es dreht viermal stärker als Glukose und wird von Diastase in Dextrin und Glukose übergeführt. Das Präparat ist unlöslich in kaltem Wasser, löslich in Wasser von 50—60° und daraus durch starkes Abkühlen mit Zusatz von Alkohol fällbar (MUSCULUS, GRUBER, H. 2, 188; vgl. MASCHKE, J. 1862, 622; BONDONNEAU, J. 1875, 787). Dieselbe (?) lösliche Stärke entsteht durch Erhitzen von Stärke mit verdünnter Salpetersäure. Sie löst sich nach REICHARDT (J. 1875, 787) in 40 Thln. Wasser von 20°, und wird von Brom und Silberoxyd in Dextronsäure oxydirt. Ferner entsteht lösliche Stärke bei der Einwirkung der Lösung von Chlorzink (BÉCHAMP, J. 1856, 670; MOHR, A. 115, 211; nach BÉCHAMP durch $ZnCl_2$ kein Dextrin), oder von Zinnchlorid (PAYR, J. 1856, 672, giebt deducirt die Formel $C_{24}H_{46}O_{22}$) auf Stärke und bei der Reduktion von Dinitroglukose $C_6H_8(NO_2)_2O_5$ mit Eisenchlorür (BÉCHAMP, J. 1862, 470). Letztere ist in Wasser unlöslich in Alkohol und zeigt dasselbe Drehungsvermögen wie die „lösliche Stärke“. Auch bei anhaltendem Erhitzen von Stärke mit Glycerin entsteht durch Alkohol fällbare lösliche Stärke (KABSCH, Fr. 2, 217).

Zur Darstellung von „löslicher Stärke“ erhitzt man 1 Thl. Kartoffelstärke mit 16,7 Thln. Glycerin $\frac{1}{2}$ Stunde lang auf 190°, lässt auf 120° erkalten und gießt die Lösung allmählich in das 2—3fache Volumen starken Alkohols (ZULKOWSKY, J. 1896, 1396). — Das so erhaltene Präparat löst sich sehr leicht in warmem Wasser. Die wässrige Lösung gesteht nach einiger Zeit zur trüben Gallerte; sie wird durch Zugabe von Barytwasser gefällt und durch Jod blau gefärbt. Drehungsvermögen: $[\alpha]_D = +100$. Verliert beim Eintrocknen die Löslichkeit in Wasser.

Stärke ist unlöslich in Kupferoxydammoniak. — Beim Erhitzen von Stärke in Wasser tritt Kleisterbildung ein. Bei etwa 50° nimmt man ein deutliches Aufquellen wahr (bei Gerstenstärke schon bei 37,5°) und die völlige Verkleisterung erfolgt bei 61,3° (Roggenstärke), 61,3° (Reisstärke), 67,5° (Weizenstärke), 87,5° (Eichelnstärke) (LIPPE, J. 1861, 715). Der Kleister wird beim Stehen sauer durch Bildung von Milchsäure (CONNOR). Beim Austrocknen wird der Kleister hornartig und quillt beim Erwärmen wieder auf. Ebenso verhält er sich beim Gefrieren. — Physikalische Eigenschaften des Kleisters: BROWN, HERON, A. 199, 194.

Die Stärke färbt sich, bei Gegenwart von Wasser, durch Jod blau. Lufttrockne Stärke wird durch Joddampf nur oberflächlich gelb oder braun gefärbt, von einer Lösung von Jod in absol. Alkohol, Aether oder Oelen fast gar nicht. Eine Nichtbläufähigkeit schon bei Alkohol von 66,83 Gewichtsproc. (spec. Gew. = 0,880) ein (VOGEL, J. 1829). Je niedriger die Temperatur ist, um so empfindlicher ist die Jodstärke (FRESENIUS, A. 102, 184). Die Jodstärke ist in Wasser löslich; eine klare Stärke wird von Jod gefärbt aber nicht gefällt; nur bei Gegenwart von Säuren oder Salzen wirkt nicht auf Jod einwirken, tritt eine Fällung ein. Man kann daher Jodstärke dadurch durch Fällen einer Lösung von Stärke in conc. Salzsäure mit Jodlösung (FRITZSCHE, J. 12, 287), und hat man die Jodstärke anfangs als eine chemische Verbindung betrachtet (selbst 1877 glaubte noch BONDONNEAU [Bl. 28, 452] die Jodstärke noch als $5C_6H_{10}O_5.J$ bezeichnen zu können). In der Jodstärke hat man es aber nur mit einer Lagerung von Jod zwischen die Moleküle der Stärke zu thun, etwa in derselben Weise wie durch Kohle gewisse Salze (z. B. Bleisalze) aus ihrer Lösung gefällt werden (LAUX, Z. 1871, 702). Die Farben, welche das Jod in der Stärke erzeugt, sind die

man am Jod im gelösten, gasförmigen oder festen Zustand beobachtet. Alle Substanzen, welche mit dem Jod in Wechselwirkung treten (Chlor, Alkalien, arsenige Säure, schweflige Säure, Zinnchlorür und selbst so schwache Agenzien, wie Schwefelwasserstoff, Natriumhyposulfit), zerstören die Farbe der Jodstärke sofort (Anwendung der Stärke beim Titrieren mit Jod und Natriumhyposulfit u. s. w.). Beim Erhitzen mit Wasser wird Jodstärke rasch entfärbt, die Färbung kehrt aber beim Erkalten wieder. Die Entfärbung erklärt sich aus der in der Hitze verminderten Anziehung des Jodes zur Stärke und in der gesteigerten Löslichkeit des Jodes in heißem Wasser (POHL, *J.* 1861, 716). Mischt man gleiche Volume gelbbraunen Jodwassers und stark verdünnten Kleisters, beide Flüssigkeiten auf 100° erwärmt, so bleibt das Gemisch bräunlich, wird beim Abkühlen klar und färbt sich beim Erwärmen auf 100° wieder gelbbraun. Erhitzt man Jodstärke in zugeschmolzenen Rohre mit Wasser auf 100°, so wird sie dauernd entfärbt, weil nun das Jod in HJ übergegangen ist (SCHÖNBEIN, *J.* 1861, 716; GUICHARD, *J.* 1863, 569). Die Färbung der Jodstärke wird beeinflusst durch verschiedene Salze. So bewirken Jodwasserstoff und KJ eine Färbung gegen Roth oder Gelb hin (NAEGELI). Bei schwefeligen Alkalien tritt die Bläuung merklich später ein; Bittersalz bedingt einen mehr röthlichen Ton, Kalialaun bei größerer Concentration nur röthliche Färbung (GÖPPELSRÖDER, 1863, 670). — Stärke färbt sich mit Brom gelb. Durch Versetzen einer Lösung von Stärke in conc. Salzsäure mit Bromwasser wird ein pomeranzengelbes Pulver gefällt, in sehr leicht das Brom verliert (FRITZSCHE, *J.* 12, 291).

Durch die Einwirkung von verdünnten Mineralsäuren, Fermenten, auch durch Temperaturerhöhung wird Stärke in Dextrin und Glukose gespalten. Bei der Einwirkung von Malz (Diastase) auf zerriebene Stärke entstehen Dextrin und Maltose $C_{12}H_{22}O_{11}$, neben wenig Glukose (MUSCULUS, GRUBER, *H.* 2, 181). Auf unverletzte Stärke wirkt Malz nicht ein (O. SULLIVAN). Die Menge der gebildeten Spaltungsprodukte hängt von der Temperatur ab: je höher dieselbe ist, um so mehr bildet sich Dextrin und um so weniger Maltose (s. d.). (Vrgl. PAYEN, *J.* 1865, 597; SCHWARZER, *J.* 1870, 854; SCHULZE, *ARKER.* *J.* 1872, 441; MUSCULUS, *J. ch.* [5] 2, 385; PETIT, *Bl.* 24, 519). Die Veränderlichkeit rührt ausschließlich von den Veränderungen her, welche der Malzauszug (die Diastase) durch die Wärme erleidet. Unter 60° findet stets folgende Reaktion statt: $C_6H_{10}O_5 + 4H_2O = 4C_{12}H_{22}O_{11}$ (Maltose) + $2C_6H_{10}O_5$ (Dextrin) (BROWN, HERON, *J.* 1861, 221). — Durch Speichel und Pankreas entstehen etwa 70% Maltose, daneben Achrodextrin und etwa 1% Glukose (MUSCULUS, MERING, *H.* 2, 106). — Beim Erhitzen mit schwefelsäure oder Salzsäure geht Stärke vollständig in Glukose über (vgl. S. 563). Bei mäßig starker Salzsäure entsteht zunächst Amylodextrin, dann Achrodextrin und schließlich Glukose (NAEGELI). Mischt man Stärke mit wässriger Salzsäure im Mörser, entsteht ein so zäher Schleim, dass das Pistill am Mörser kleben bleibt (SCHARLING, *J.* 42, 272). — Organische Säuren wirken weit schwächer auf Stärke als Mineralsäuren. — Längerem Erhitzen von Stärke mit Essigsäure auf 100° entsteht zunächst nur lösliche Stärke. Bei 180° scheint sich eine Essigsäureverbindung (wahrscheinlich Glukoseacetat) bilden (BERTHELOT, *J. ch.* [3] 60, 100). Mit Essigsäureanhydrid erhält man bei Stärke triacetat. — Kali- und Natronlauge wirken, wahrscheinlich ähnlich wie Säuren, auf Stärke ein und erzeugen schließlich Dextrin und Zucker (Vrgl. BECHAMP, *J.* 100, 45). — Beim Schmelzen mit Kali (GÖTTLIEB, *J.* 52, 122) oder Glühen mit Kalk (FRÉMY, *J.* 45, 278) entstehen dieselben Produkte wie aus Rohrzucker. — Stärke verbindet sich mit Ammoniak bei 150° zu einem stickstoffhaltigen Körper (SCHÜTZENBERGER, *Bl.* [1861] 16). — Beim Erhitzen von Stärke auf 160–200° bildet sich zunächst lösliche Stärke, dann Dextrin. Erhitzt man Stärke mit Wasser im Rohr auf 150–160°, so erhält man Dextrin und Glukose. Bei 170° tritt aber bereits Abscheidung von Kohle ein, während zugleich CO , und Ameisensäure entstehen (LOEW, *Z.* 1867, 510). Bei 200° wird Benzokatechin gebildet (HOPPE, *B.* 4, 15). — Eine durch Kochen bereitete, 1 procentige, $NaCl$ gesättigte und filtrirte Stärkelösung hielt nach 3–4 Jahren auf 1 Thl. Dextrin, 1 Thl. Glukose (RIBAN, *Bl.* 31, 10).

Beim Destilliren mit Braunstein und Schwefelsäure liefert Stärke Ameisensäure; mit Braunstein und Salzsäure: Chloral, CO_2 , Ameisensäure und andere Produkte. — Ozon ist ohne Wirkung auf Stärke (GORTUP, *J.* 110, 103). Bromwasser erzeugt bei 100° CO_2 und Bromoform; versetzt man das Reaktionsprodukt mit Silberoxyd, so wird Dextrin $C_6H_{10}O_5$ erhalten (HABERMANN, *J.* 172, 11). Kalte conc. Salpetersäure erzeugt Mono- und -dinitrat; mit Salpeterschwefelsäure erhält man Tetranitrat; beim Erhitzen mit mäßig starker Salpetersäure werden Oxalsäure und Weinsäure (vielleicht auch Bernsteinsäure), aber keine Traubensäure gebildet (HORNEMANN, *J.* 1863, 181). — Sät man ein Gemenge von 100 g Stärke, 3 Liter Wasser, 10 g Kreide, 0,1 g Kaliumphosphat, 0,02 g Ammoniumphosphat und 0,02 g Magnesiumsulfat eine Spur eines Schizomyces, so in 14 Tagen die eintretende Gährung beendet, und man erhält 2 g Alkohol (FRITZ-

B. 10, 282), 35 g Buttersäure (Darstellung dieser Säure), 9 g Essigsäure und 0 Bernsteinsäure (FITZ, B. 11, 44).

Quantitative Bestimmung der Stärke. Man führt die Stärke in Glukose und bestimmt Letztere durch alkalische Kupferoxydlösung. 1,1—1,3 g Stärke werden 40—50 ccm verdünnter Schwefelsäure (3 ccm Schwefelsäure vom spec. Gew. = 1,1, 1 Liter Wasser) 8 Stunden lang im Rohr auf 140—145° erhitzt. Der Röhreninhalt auf 250 ccm gebracht und dann titirt (PILLITZ, Fr. 11, 54). — 2,5—3 g bei 100 getrockneter Stärke werden mit 200 ccm Wasser und 20 ccm Salzsäure (spec. G 1,125) 3 Stunden lang, am Kühler, im Wasserbade erhitzt. Man filtrirt von der Gelblichkeit ab, neutralisirt das Filtrat mit Kali, verdünnt auf 500 ccm und titirt. 99 Thle. G entsprechen 108 Thln. Stärke $C_{36}H_{62}O_{31}$ (SACHSSE, Phytochemische Untersuchungen, Leipzig 1880, S. 47).

Technische Bestimmung der Stärke mittelst BLOCH's Feculometer: J. 337; BONDONNEAU, Fr. 13, 467. — Bestimmung der Stärke in den Kartoffeln durch Bestimmung des spec. Gew.: STOHMANN, J. 1870, 1188. Tabellen zur Berechnung des Stärkegehaltes aus dem spec. Gew.: HEIDEPRIEM, Fr. 17, 233. Bestimmung des Vorgehaltes in der Stärke durch Schütteln mit Alkohol (90%) und Bestimmung des Vorgehaltes im filtrirten Alkohol: SCHEIBLER, Fr. 8, 473.

Gehalt an Stärke.

| | H ₂ O | Stärke | Albuminate |
|----------------------------|------------------|-------------|------------|
| Kartoffeln ¹⁾ . | 68,64—71,64 | 20,61—23,52 | 2,12 |
| Weizen | — | 58—68 | 12—20 |
| Mais | 11,5—13,2 | 50—54,8 | 8,7—12 |
| Reis | 12,5—14,6 | 70—75 | 7,5—8,7 |
| Roskastanie . . | 41,8 | 28 | — |

Zusammensetzung der käuflichen Stärke (WOLF, J. pr. 71, 86):

| | Kartoffelstärke: | | Weizenstärke: | | |
|--------------------|------------------|------|---------------|------|------|
| Stärke | 81,5 | 83,6 | 83,9 | 81,3 | 79,6 |
| Wasser | 17,8 | 15,4 | 14,5 | 17,4 | 14,2 |
| Albuminate | — | — | 0,1 | — | 1,8 |
| Cellulose u. s. w. | 0,5 | 0,5 | 1,4 | 1,2 | 3,8 |
| Asche | 0,2 | 0,5 | — | — | 0,6 |

Anwendungen der Stärke. Zum Stärken der Wäsche. Maisstärke hat ein stärkeres Steifungsvermögen als Weizenstärke und Letztere wieder ein größeres als Kartoffelstärke. Kartoffelstärkekleister ist minder haltbar als Weizenstärkekleister (WOLF, Dingler's Pol. J. 190, 154). — Zu Buchbinderkleister. — Zum Appretiren und Glätten von Zeugen; als Verdickungsmittel der Beizen und Farben beim Zeugdruck; zur Verfertigung von Schlichte; in der Papierfabrikation; zum Bestreuen der Formen in der Metallgießerei. — Zur Darstellung von Sago, Stärkesyrup, Dextrin. — Als Nahrungsmittel (Kartoffelmehl).

Zur Darstellung von Nudeln, Maccaroni u. s. w. wird sehr kleberreiches Weizenmehl (oder auch mit Kleber vermischtes Reis- oder Kartoffelmehl) mit Wasser zum Teig gerührt und durch Formen gepresst. — Der Puder ist fein gepulvertes und gesiebtes Kartoffelstärkemehl.

Verbindungen der Stärke. Die Stärke scheint sich mit Basen zu verbinden. Versetzt man eine Stärkelösung mit Chlorcalcium und dann mit Kali, so entsteht ein kalkhaltiger Niederschlag (SCHMIDT, A. 51, 31). — Dünner Stärkekleister giebt mit einem Niederschlag. — $C_6H_{10}O_5 \cdot PbO$. Durch Fällen von heiß bereiteter Stärkelösung mit ammoniakalischem Bleizucker (PAYEN, Berx. Jahrb. 18, 325; MULDER und BERZELIUS, Berx. Jahrb. 19, 436). — $C_{30}H_{54}O_{32} \cdot 4SnO_2$ (?). Beim Zusammenreiben von Stärkelösung mit Zinnchloridlösung und Fällen der Lösung mit absolutem Alkohol (PAYR, J. 1856). — Durch Schwefelwasserstoff zerfällt der Niederschlag in SnS_2 und einen in Wasser löslichen Körper (Dextrin?), der durch Jod nicht blau gefärbt wird; — $C_{12}H_{22}O_{11}$. Durch Erhitzen von Stärke mit Zinnchlorürlösung auf 100° und Fällen der Lösung mit Alkohol (PAYR).

Nitrostärke $C_{12}H_{19}(NO_2)_2O_{10}$. *Bildung.* Entsteht, neben Dinitrostärke, beim Erhitzen von Stärke in kalter, rauchender Salpetersäure und Fällen der Lösung mit Wasser (BRACONNOT, LIEBIG, A. 7, 249; PELOUZE, A. 29, 38; BUYS, A. 45, 47). — Pulver

¹⁾ MARKE, J. 1877, 1175.

Wasser, Alkohol und Aether. Verpufft schwach beim Erhitzen, nicht durch Druck. Die Mononitrostärke ist bisher nur mit Dinitrostärke gemengt erhalten worden. Im Gemenge wird durch schwache Kalilauge ein Theil gelöst (Buys).

Mononitrostärke $C_{12}H_{18}(NO_2)_2O_{10}$. Existirt in einer löslichen und unlöslichen Form (P., J. 1862, 469).

Unlösliche Form. Darstellung. Man zerreibt einen Theil getrockneter Stärke mit 1 Thl. rauchender Salpetersäure bei 20° und fügt zur halbflüssigen Masse 20—30 Thle. Der Niederschlag wird mit Wasser gewaschen, in einem Gemenge von 10 Thln. Eisessig 1 Thl. Essigsäure (mit 3 Aeq. Wasser) gelöst und die Lösung mit Wasser gefällt. In Alkohol (von 95%), Aether, Aetheralkohol, wenig löslich in Holzgeist, leicht zerfällt.

Lösliche Form. Bildung. Bei der Einwirkung von 10—12 Thln. rauchender Salpetersäure auf 1 Thl. Stärke bei 20° . Unlöslich in Alkohol (von 95%), löslich in Aether, Aceton, Holzgeist, Eisessig. — Beide Dinitrostärken explodiren bei 198° .

BÉCHAMP die Einwirkung der rauchenden Salpetersäure bei 34° statt bei 20° gehen liefs, erhielt er auch in Alkohol (95%) lösliche Dinitrostärke. Wahrscheinlich dasselbe Präparat stellte REICHARDT (B. 8, 1020) dar, durch Lösen von „reiner Stärke“ (aus Stärke mit Salpetersäure bereitet) in rauchender Salpetersäure.

Tetranitrostärke $C_{12}H_{18}(NO_2)_4O_{10}$ entsteht gleichfalls in 2 isomeren Formen, durch Einwirkung von 1 Thl. Stärke in 12 Thln. rauchender Salpetersäure und Versetzen der filtrir- und abgekühlten Lösung mit 8 Thln. Vitriolöl (BÉCHAMP). — Die eine Modifikation ist in Alkohol (von 95%), die andere in Aetheralkohol. Beide sind weniger beständig als Dinitrostärke und explodiren bereits bei etwa 175° .

Salpetersäureverbindungen der Stärke werden durch Eisenchlorür in lösliche übergeführt (BÉCHAMP).

Schwefelsäure. Bildung. Beim Mengen von Stärke mit conc. Schwefelsäure und Neutralisiren der mit Wasser verdünnten Lösung mit $BaCO_3$... (BLONDEAU, B. 16; FEHLING, A. 55, 13). Je nach der Dauer der Einwirkung besitzt die Stärkesäure eine andere Zusammensetzung. FEHLING fand dieselbe = $C_6H_{11}O_6(SO_3)$ (bei kurzer Einwirkung), $C_8H_{14}O_7(SO_3)$ (nach 24 Stunden), $C_{10}H_{16}O_8(SO_3)$ (nach 3 Stunden), $C_{12}H_{18}O_9(SO_3)$ (nach 24 Stunden), $C_{14}H_{20}O_{10}(SO_3)$ (nach 48 Stunden), $C_{16}H_{22}O_{11}(SO_3)$ (nach 72 Stunden), $C_{18}H_{24}O_{12}(SO_3)$ (nach 12 Stunden), $C_{20}H_{26}O_{13}(SO_3)$ (nach 60 Stunden), $C_{22}H_{28}O_{14}(SO_3)$ (nach 11 1/2 Stunden). Die freie Säure krystallisirt nicht, ist sehr hygroskopisch und fällt weder Baryum- noch Bleisalze. Die Salze krystallisiren nicht. — Die Lösung der freien Säure fängt schon bei 20 — 25° an in Schwefelsäure, Dextrin und Dextrose zu zerfallen.

Acetylstärke $C_{12}H_{18}O_8 = C_6H_7(C_2H_3O)_3O_5$. **Bildung.** Aus Stärke und Essigsäure bei 140° (SCHÜTZENBERGER, NAUDIN, Z. 1867, 264). — Amorph, unlöslich in Wasser, Alkohol, Essigsäure. Färbt sich mit Jod nicht blau. Wird von Alkalien unter Regeneration von Stärke. Geht bei 160° in das isomere Triacetyldextrin über.

Inulin $6C_6H_{10}O_5 + H_2O$. **Vorkommen.** Meist in Wurzeln; in der Wurzel von Helianthem (Val. Rose), von Dahlien (Dahlia pinnata, Cichorium intybus, Helianthus, Taraxacum officinale...), namentlich im Herbst. Die Wurzel von Taraxacum enthielt (bei 100°) getrocknet 2% im März und 24% im Oktober; die Wurzel von Helianthem hielt im Mai $27,5\%$ und Ende September 44% . Inulin (DRAGENBACH, Sachsse, Farbstoffe..., p. 125). Inulin findet sich reichlich in den fleischigen Stämmen von Cacalien und Kleinien, im holzigen Stamme von Musschia, in den beblätterten Stängeln von Stylidium suffructicosum, in dem kriechenden, grünen Stengel von Selliera (KRAUS, Sachsse, Farbstoffe..., p. 125). Bei einjährigen Pflanzen fehlt das Inulin vollständig (PRANTL, Sachsse, p. 126). — Das Inulin ist in den Pflanzen bis jetzt im gelösten Zustande beobachtet worden. — **Darstellung.** Die geriebenen Dahlienwurzeln werden so oft mit dem gleichen Volum Wasser zum Sieden erhitzt (unter Zusatz von Natriumcarbonat), als noch die Auszüge durch Alkohol getrübt werden. Die Auszüge filtrirt und bringt sie direkt, oder nach dem Eindampfen, in eine Kältemischung. Nach dem Aufheben der Niederschlag in heissem Wasser gelöst und die filtrirte Lösung wieder zum Gebrauche gebracht. Man wiederholt die gleiche Reinigung noch einige Male und wäscht dann das Inulin mit sehr verdünntem, später mit 93procentigem Alkohol (KILIANI, A. 205, 147). Inulinhaltige Pflanzentheile kocht man mit Wasser aus, fällt den gelösten Schleim durch Zugabe des Filtrats durch H_2S , dampft bis zur Hautbildung ein und fällt mit Alkohol (KILIANI).

es besteht aus mikroskopischen Kugeln (Sphärokrystalle) bestehend. Spec. Gew. (wasser-

frei) = 1,47 (DRAGENDORFF); = 1,3491 (KILIANI). Sehr hygroskopisch; hält luft 10—11% Wasser, das im Vacuum, über H_2SO_4 , nur unvollständig entweicht. Bei hat das Inulin aber die constante Zusammensetzung $6C_6H_{10}O_5 + H_2O$ (KILIANI). Doppelbrechend. — 100 ccm einer wässrigen Lösung halten bei 0° 0,01 g, bei 14° 0,02 g, bei 27° 0,27 g, bei 60° 1,57 g, bei 80° 4,0 g, bei 100° 36,5 g Inulin (PRANTL). Fast unlöslich in Alkohol (Alkohol von 98% löst bei 16° 0,023 Proc. Inulin (DRAGENDORFF, J. 1869, 186). Beim Erkalten einer heissgesättigten, wässrigen Inulinlösung setzt sich nur ein Theil des Inulins sofort ab, der Rest sehr viel später. Durch Ausfrieren der Lösung scheidet sich eine weitere Menge Inulin ab, die sich beim Aufthauen nicht wieder löst. Die wässrige Lösung ist linksdrehend (= $-34,42^\circ$ für den gelben Stahl DRAGENDORFF; $[\alpha]_D = -34,42^\circ$ (LESCOEUR, MORELLE, Bl. 32, 418). Wird von Jod nicht gebläut. — Geht beim Erhitzen mit Wasser auf 100° langsam, durch Säuren rasch in Levulose über (DUBRUNFAUT, J. 1856, 673). Dabei entstehen als Zwischenprodukte Metinulin und Levinulin (DRAGENDORFF, J. 1869, 186).

Inulin schmilzt bei 160°, dabei in amorphes Pyrinulin übergehend (PRANTL, J. 1850). Es wird von Salpetersäure zu Oxalsäure, Ameisensäure, Traubensäure, Glykoxylsäure und (Glyoxylsäure?) oxydirt (KILIANI). Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung, wohl ammoniakalische Silberlösung. Wird von Natriumamalgam nicht angegriffen. Löst sich in Kupferoxydammoniak ohne vorher aufzuquellen (CRAMER, J. 1857, 247); löst sich mäßig in Nickeloxydulammoniak (SCHLOSSBERGER, A. 107, 21). — Löst sich in verdünnter Salpetersäure, daraus durch Säuren fällbar. — Fermente (Hefe: BOUCHARDAT, J. 1847/48, DUBRUNFAUT, J. 1856, 673), Diastase, Speichel wirken gar nicht oder nur sehr wenig auf Inulin ein.

Inulin verbindet sich mit Basen. Inulinlösung giebt mit Barythydrat einen Niederschlag, der sich in überschüssiger Inulinlösung löst und von CO_2 nicht zerlegt wird. Beim Erhitzen von Inulin mit Barytwasser auf 150° wird viel Gährungsmilchsäure gebildet (KILIANI). — Inulin wird von Bleizucker oder Bleiessig nicht gefällt; mit ammoniakalischem Bleiacetat entstehen aber Niederschläge von wechselnder Zusammensetzung ($C_{24}H_{36}O_{18} \cdot 3PbO - C_{24}H_{42}O_{21} \cdot 5PbO$ (PARNELL, A. 39, 213; CROCKEWITZ, A. 45, 186). Inulinlösung löst Bleioxyd (MULDER, A. 28, 278).

Quantitative Bestimmung des Inulins. Die inulinhaltigen Pflanzentheile werden mit Wasser ausgekocht, die Auszüge concentrirt und mit dem dreifachen Volumen Alkohol (85—98%) versetzt. Man filtrirt nach 48 Stunden, erwärmt den Niederschlag mit Schwefelsäure und bestimmt die gebildete Levulose durch FEHLING'sche Lösung (DRAGENDORFF, J. 1872, 929).

Inulinacetate: SCHÜTZENBERGER, A. 160, 82.

Triacetat $C_{18}H_{26}O_{13} = C_{12}H_{17}(C_2H_3O)_3O_{10}$. *Bildung.* Durch Kochen von 1 Thl. Inulin mit 1 Thl. Essigsäureanhydrid und 2 Thln. Eisessig, während $\frac{1}{4}$ Stunde. Amorphe, feste, hellgelbe Masse. Linksdrehend. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether.

Tetracetat $C_{20}H_{28}O_{14} = C_{12}H_{16}(C_2H_3O)_4O_{10}$. *Bildung.* Bei $\frac{1}{4}$ stündigem Kochen von 1 Thl. Inulin (aus Dahlien) mit 2 Thln. Essigsäureanhydrid. — Amorph. Linksdrehend. Unlöslich in Wasser, löslich in schwacher Essigsäure. — Unterwirft man Alantwurzeln der gleichen Behandlung, so resultirt ein Körper von analogen Eigenschaften, der aber **Pentacetat** $C_{12}H_{15}(C_2H_3O)_5O_{10}$ ist.

Hexacetat $C_{24}H_{32}O_{16} = C_{12}H_{14}(C_2H_3O)_6O_{10}$. *Bildung.* Bei $\frac{1}{2}$ stündigem Kochen von 1 Thl. Dahlieninulin mit 3 Thln. Essigsäureanhydrid. — Amorph. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol. Rechtsdrehend. — Mit Alantinulin entsteht unter diesen Umständen ein schwächer nach rechts drehendes **Heptacetat** $C_{12}H_{13}(C_2H_3O)_7O_{10}$.

Erhitzt man Dahlieninulin mit 2—3 Thln. Essigsäureanhydrid im Rohr auf 160° entstehen zwei **Tetracetate** eines Inulinanhydrides $C_{12}H_{11}(C_2H_3O)_4O_8$, die beide rechtsdrehend sind, von denen das eine in Wasser löslich, das andere darin unlöslich ist. Die unlösliche Modifikation giebt bei der Verseifung mit Natron eine harzige Masse $C_{12}H_{11}O_7$, die in Alkohol löslich und rechtsdrehend ist. — Alantinulin giebt mit Essigsäureanhydrid bei 160° im Rohr nur schwarze Huminkörper.

Da sich das Inulin aus Dahlien gegen Essigsäureanhydrid anders verhält als Alantinulin, so hält SCHÜTZENBERGER die beiden Inuline nur für isomer. LESCOEUR und MORELLE (Bl. 32, 418) vermochten keine Unterschiede in den aus verschiednem Material bereiteten Acetylverbindungen wahrzunehmen.

Metinulin $C_6H_{10}O_5$ (?). *Bildung.* Man erhitzt 1 Thl. Inulin mit 5—6 Thln. Wasser 10 Stunden lang, im Autoclaven auf 100° und fällt mit dem dreifachen Volumen Alkohol (85%). Der Niederschlag wird mit Alkohol (von 50%) gewaschen, dann mit kaltem Wasser ausgezogen und der wässrige Auszug verdunstet (DRAGENDORFF). — Verhält

ulin, löst sich aber schon in kaltem Wasser und hinterbleibt beim Verdunsten als gummöser, sehr hygroskopischer Rückstand. Geht beim Kochen mit Wasser in Levulose über. (Ist wohl nur amorphes, lösliches Inulin).

ulin $C_6H_{10}O_5$ (?). *Darstellung.* Man erhitzt 1 Thl. Inulin 40—50 Stunden lang in Wasser im Rohr auf 100° und fällt die Lösung mit 3 Vol. Alkohol (85—88%), inulin und Metinulin abgeschieden werden. Vom Filtrat destillirt man allen Alkohol ab und setzt den Rückstand auf die Hälfte seines Volumens und giebt dann das 5—6fache an Alkohol hinzu. Der Niederschlag wird durch Lösen in wenig Wasser und Fällen mit Alkohol gereinigt (DRAGENDORFF). — Krümliche Masse. Löst sich in kaltem Wasser. Die Lösung ist optisch-inaktiv. Geht sehr leicht in Levulose über, schon beim Erhitzen mit Wasser. Vielleicht ist Levinulin identisch mit einem optisch-inaktiven Gummi, entdeckt von REAUMUR (J. 1867, 768), sowie VILLE, JOULIE (Bl. 7, 262) in den Topinambour-*Helianthus tuberosus*) auffanden.

ulin $C_6H_{10}O_5$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Inulin auf 165° (PRANTL). — Ein Produkt in Wasser, fällt unverändertes Inulin durch Alkohol und verdunstet. — Gummiartig. Schmeckt sehr süß. Leicht löslich in kaltem Wasser und in Alkohol (90%). Linksdrehend. Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung.

hohes Inulin (Inuloïd). *Vorkommen.* Soll nach POPP (A. 156, 190) in den Knollen der Dahlien, *Helianthus tuberosus* u. s. w. enthalten sein. — Es besitzt Eigenschaften des Inulins (lufttrocken = $C_6H_{10}(O_5 \cdot H_2O)$) und zeigt nur eine geringe Löslichkeit in Wasser und einigen anderen Lösungsmitteln. 100 Thle. Wasser von 15° lösen 0,985 Thle. Inulin (vgl. S. 596) und 1,895 Thle. Inuloïd. Inuloïd giebt mit Wasser keinen Niederschlag, aber bei Gegenwart von Alkohol wird die Verbindung gefällt. — Inuloïd löst sich in basisch-schwefelsaurem Kupfer. Die Lösung beim Kochen einen grünblauen Niederschlag $C_6H_{10}(O_5 \cdot CuO)$ aus. — In concentrirter Lösung löst sich Inuloïd unter Bildung von Inuloïdschwefelsäure; bei verdünnen mit alkoholhaltigem Wasser zerfällt die Verbindung in ihre Com-

on $C_6H_{10}O_5$. *Vorkommen.* Constant in der Leber des Menschen und anderer Säugethiere (BERNARD, J. 1857, 552); beim Eingeben von Rohrzucker, Glukose, Lecithin und Albuminaten wird in der Hundeleber Glykogen gebildet, nicht aber aus Mannit, Inosit, Fetten (MERING, *Jahresh. d. Thierchemie* 1876, 10). In Knorpelgewebe, in den Epithelialzellen der Haut, in den Horngebilden der ersten Entwicklungsperiode des Fötus; in großer Menge (bis zu 50% der Substanz) im Gewebe der Lungen und freiwilligen Muskeln des Säugethierembryos (DONNEL, J. 1863, 651; 1864, 656); in den Mollusken (Austern halten 9,5% Substanz an Glykogen) (BIZIO, Z. 1866, 222). In den Muskeln (NASSE, II. 1867, 204). Das aus Pferdefleisch isolirte „Dextrin“ (LIMPRICHT, A. 133, 204) verdankte seinen Namen wahrscheinlich dem Glykogengehalte des Fleisches). Nach dem Tode wird das Glykogen sehr rasch aus der Leber. — *Darstellung.* Die in kleine Stücke zerkleinerte Leber eines unmittelbar vorher getödteten Thieres wird in siedendes Wasser zerrieben und wiederholt mit Wasser ausgekocht. Die erkalteten wässrigen Auszüge werden, nach Entfernung stickstoffhaltiger Beimengungen, abwechselnd mit Jodquecksilberkalium und Salzsäure, so lange noch ein Niederschlag entsteht. Aus dem Filtrat fällt man das Glykogen mit Alkohol, wäscht es erst mit Alkohol von 60—61% (bei quantitativen Bestimmungen unter Berücksichtigung des Wassergehaltes), dann mit Alkohol von 95%, zuletzt mit Aether (BRÜCKE, J. 1871, 843). Die Reinigung der Leber mit Wasser geht nur sehr langsam vor sich. WITTICH (Fr. 14, 227) empfiehlt die zerkleinerte Leber mit Kalilauge zu zerkochen, die Lösung mit Salzsäure zu versetzen und dann wie oben zu verfahren. Oder: man zerkocht die Leber mit Kalilauge; die Lösung mit so viel Salzsäure, dass sie eben noch deutlich alkalisch reagirt, und kocht 40 Min. lang, unter Zusatz von Chlorzinklösung, zur völligen Abscheidung des Glykogens. Aus dem Filtrate wird das Glykogen durch Alkohol gefällt; es ist noch aschenhaltig (BRÜCKE, 1879, 952).

Pulver. Hält bei 100° getrocknet kein Wasser (KEKULÉ, J. 1858, 570). (Chlorcalcium getrocknete Glykogen entspricht der Formel $C_{12}H_{20}O_{10} + H_2O$) (BRÜCKE, 1867, 606). Löst sich in Wasser zu einer opalisirenden Flüssigkeit, die auf Zugabe von Essigsäure klar wird (GORTUP, A. 118, 228). Die wässrige Lösung ist rechtsdrehend (BRÜCKE). Unlöslich in Alkohol. Färbt sich mit Jodlösung stets roth, nicht blau (BRÜCKE). — Geht bei der Oxydation mit Brom und Silberoxyd in Glykogensäure über. Mit Salpetersäure entsteht Oxalsäure. — Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung. Geht mit Hefe (BERNARD), geht aber durch Diastase, Pankreas, Speichel, Blut in Zucker über. Beim Kochen mit verd. Salzsäure (BERTHELOT, LUCA, J. 1859,

627) oder Schwefelsäure (MAYDL, *H.* 3, 196) wird nur Glukose gebildet. Bei der Wirkung von Speichel oder Diastase entstehen Dextrin (Achroodextrin), Maltose und Glukose (MUSCULUS, MERING, *H.* 2, 413). Auch die todtstarre Leber hält Maltose und Glukose (M., M.).

$\text{Ba.C}_{18}\text{H}_{28}\text{O}_{15}$. *Darstellung.* Durch Fälln von Glykogenlösung mit Barytwasser (A. 186) — $\text{Pb.C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_{10}$. *Bildung.* Durch Fälln von Glykogenlösung mit Bleiessig (BIZIO, *Z.* 186).

Triacetat $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_8 = \text{C}_6\text{H}_7(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_3\text{O}_6$. *Bildung.* Aus Glykogen und überschüssigem Essigsäureanhydrid bei 155° (SCHÜTZENBERGER, *A.* 160, 80). — Amorph; unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether und Essigsäure. Wird von Alkalien verseift unter Rückbildung von Glykogen (?).

5. Paramylum $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$ (GOTTLIEB, *A.* 75, 51). *Vorkommen.* In einer Infusorienart (*Euglena viridis* Ehr.), welche das Wasser, in welchem sie lebt, in grünen, losen, schaumigen Schichten bedeckt. In den Thieren ist das Paramylum, wie unter dem Milchsäure, sichtbar, in Körnern abgelagert. — Man gießt die mit viel Wasser angerührten Euglenen durch ein feines Drahtsieb und behandelt sie nach einander mit Aether, Alkohol und einem Gemisch von Alkohol und Salzsäure. Man vertheilt sie dann in Wasser und gießt sie auf ein Baumwollentuch. Aus dem Filtrate setzt sich das Paramylum ab. Es wird in verdünnter Salzsäure gelöst und die filtrirte Lösung durch Salzsäure und Alkohol gefällt.

Farblose Körner, unlöslich in Wasser, Alkohol, verdünnten Säuren und in Ammoniak. Löslich in Kalilauge und daraus durch Säuren, selbst durch CO_2 , und Alkohol fällbar. Beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren nicht verändert, geht aber beim Kochen mit rauchender Salzsäure in gährungsfähigen Zucker (Glukose?) über. — Liefert mit Salzsäure viel Oxalsäure. — Bei der Oxydation durch Brom und Silberoxyd entsteht Desoxychonsäure $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_7$ (HABERMANN, *A.* 172, 14). — Färbt sich nicht mit Jodlösung. — Von Diastase nicht angegriffen. —

XXXIX. Gummiarten.

Die Gummi sind sämmtlich amorph, in Wasser entweder löslich oder darin nur aufquellend, unlöslich in Alkohol. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure gehen sie in Zuckerarten $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ über. Mit Jod oder mit Schwefelsäure und Jod zeigen sie eine Bläuung. Von Salpetersäure werden sie zu Schleimsäure und Oxalsäure oxydirt.

Aschenanalysen der käuflichen Gummisorten: LÖWENTHAL, *HAUPTZ.* *A.* 89, 112.

1. Arabin, Arabinsäure $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$. *Vorkommen.* Hauptbestandtheil der Rinde verschiedener Acacien (wesentlich *Acacia Verek*, Guill. et Perott.) ausfiel aus dem arabischen Gummi (Nordafrika, Senegambien). In den Runkelrüben, getheils oder ganz in unlöslicher Form, als Metarabin (SCHEIBLER, *B.* 6, 612). Kirschgummi (MARTIN, *Sachsse, Phytochemische Untersuchungen, Leipzig* 1880). Im Gummi der Pflaumenbäume (?). — In den Maikäfern, Seidenraupen, in der Leber und den Kiemen des Flusskrebsses hat STAEDELER (*A.* 111, 26) ein arabinsäurehaltiges Gummi aufgefunden. — *Darstellung.* Das arabische Gummi ist ein wechselndes Gemisch von wenigstens zwei Gummiarten, einer linksdrehenden und einer rechtsdrehenden. Erstes beim Behandeln mit verdünnter Schwefelsäure in krystallisirte Arabinose über, das rechte Gummi liefert hierbei einen syrupförmigen Zucker. Auch das Rübengummi ist ein Gemisch, in welchem aber das linksdrehende Gummi überwiegt. Im arabischen Gummi ist mehr rechtsdrehendes Gummi enthalten, es liefert daher meist viel weniger Arabinose (SCHEIBLER). Das käufliche arabische Gummi enthält 17% Wasser und 3% Asche (GURIN, *A.* 4, 249), (fast ganz aus den Carbonaten von Kali, Kalk und Magnesia bestehend).

Reines Arabin lässt sich nur aus Runkelrüben darstellen. Die zerriebenen Rüben werden abgepresst und der Rückstand einige Stunden mit kaltem Alkohol ($85-90^\circ$) macerirt. Man presst ab und macerirt noch einmal mit Alkohol. Die abgepresste Masse wird in kochendes Wasser eingetragen, einige Zeit mit Wasser gekocht (um den Alkohol zu verflüchtigen) und dann mit Aetzkalk bis zur stark alkalischen Reaktion versetzt. Beim Erwärmen im Wasserbade geht nur das Metarabin in Arabin über. Man filtrirt, sättigt das Filtrat mit Essigsäure, kocht ein, filtrirt wieder, säuert mit Essigsäure an und fällt mit Alkohol. Durch wiederholtes Lösen des Niederschlages in Wasser und Fälln mit Alkohol reinigt man das Arabin. Man verdunstet die concentrirte, wässrige Lösung desselben, in einem hohen und schmalen Cylinder, mit wenig Alkohol und lässt einige Wochen stehen, so sind in dem Niederschlag fast alle Bestandtheile enthalten (SCHEIBLER). Wollte man in ähnlicher Weise aus arabischem

stellen (NEUBAUER, J. 1854, 624; A. 102, 105), so erhielt man natürlich nur ein rechts- und linksdrehendes Arabin.

ph; feuchtes Arabin löst sich in Wasser. Die wässrige Lösung reagiert sauer und hlensaure Salze. Unlöslich in Alkohol. Die wässrige Lösung des reinen wird nicht durch Alkohol gefällt; dies erfolgt aber sofort auf Zusatz eines Tropfens Salpetersäure oder einer Salzlösung (NEUBAUER). Linksdrehend $[\alpha] = -98,5^\circ$ (N. B. 1, 59). Das bei 100° getrocknete Arabin besitzt die Formel $C_{11}H_{22}O_{11}$, unlöslich in Wasser, in welchem es nur froschlaichartig aufquillt (NEUBAUER; 1857, 496). Es ist nunmehr in Metarabin übergegangen. Auf Zusatz von oder Kalkwasser erfolgt aber sehr bald Lösung, und die erhaltene Flüssigkeit Reaktionen des Arabins. Die gleiche Umwandlung erfolgt beim Vermischen entriten Arabinlösung mit concentrirter Schwefelsäure (FREMY, J. 1860, 503). Irt bei 150° nichts an Gewicht (GÉLIS).

er trocknen Destillation von Gummi arabicum mit Kalk werden Aceton und aceton erhalten (FREMY, A. 15, 281). — Beim Schmelzen mit Kali werden die- dakte gebildet wie aus Rohrzucker (GOTTLIEB, A. 52, 122), daneben auch noch äure (HLASIWETZ, BARTH, A. 138, 76). — Beim Behandeln mit rauchender ure oder mit Salpeterschwefelsäure entstehen Salpetersäurederivate (Nitroarabin); hen mit gewöhnlicher Salpetersäure entstehen Schleimsäure, Oxalsäure, eine iure (Zuckersäure?) (GUERIN, A. 4, 255), Weinsäure (LIEBIG, A. 113, 4) und ure (HORNEMANN, J. 1863, 381). — Geht beim Kochen mit verdünnter Schwefel- rabinose $C_6H_{12}O_6$ über. Aus Kirschgummi entsteht hierbei zunächst die isomere — Eine verdünnte Arabinlösung wird nicht durch Bleizucker, wohl aber durch efällt. (Unterschied und Trennung des Arabins vom Dextrin) (STAEDELER, A.

hemisch von arabinsaurem Kalium und Kaliumdichromat wird am Licht un- ter Bildung von arabinsaurem Kalichromoxyd (EDER, J. pr. [2] 19, 299). — ler arabisches Gummi) hält Niederschläge oder fein vertheilte Körper anhaltend sion und lässt sie durch die Filter laufen. Versetzt man eine Gummilösung etat und dann mit Schwefelammonium, so erhält man eine undurchsichtige, lüssigkeit, die sich nicht absetzt, und welche schwarz durchs Filter geht. (An- les Gummis zur Darstellung von Tinte.) — Die Krystallisation leicht löslicher B. Zucker) wird durch die Gegenwart von „Gummi“ verhindert oder sehr it.

indungen mit Basen: NEUBAUER, J. 1854, 624. — $K_2O.(C_{11}H_{22}O_{11})_2$ (bei 100°). $CaO.O_{10}$ (bei 100°). Durch Kochen von Arabinsäure mit überschüssiger Kalkmilch und Alkohol; — $CaO.6C_{11}H_{20}O_{10}$; — $CaO.C_{11}H_{20}O_{10}.2C_{11}H_{22}O_{11}$ (bei 100°). (HECKMEIJER, J. — $BaO.2C_{11}H_{20}O_{10}$ (bei 100°). — $2PbO.3C_{11}H_{20}O_{10}$ (bei 100°). — $CuO.C_{11}H_{20}O_{10}$. (HECKMEIJER).

mi arabicum. Die beste Sorte kommt von Kordofan. Die nächstbeste las Senegalgummi aus Senegambien; es enthält nur Arabin (RHEM, J. 1875, Ostindisches Gummi“ (Feroniagummi) stammt nicht von einer Acacie, sondern ia elephantum Corr. Es enthält Arabin, Bassorin und Metaarabin (Cerasin). Es steht in seinen Eigenschaften dem Gummi arabicum nicht nach.

ndungen des arabischen Gummis. Die feineren Sorten werden zur Liqueur- verwendet, zu Appreturen und in der Medicin (Oelemulsionen, Pasten u. s. w.). Sorten dienen als Klebemittel, in der Zeugdruckerei, zur Darstellung von Tinte. . . rat $C_{11}H_{19}(NO_2)_2O_{10}$ (?). Bildung. Aus Gummi arabicum und (3 Thln.) rauchen- ersäure (BÉCHAMP, J. 1860, 521). — Amorph.

nitrat $C_{11}H_{16}(NO_2)_4O_{10}$. Darstellung. Man löst 1 Thl. arabisches Gummi in lter rauchender Salpetersäure, giebt 3 Thle. H_2SO_4 hinzu und fällt mit Wasser . — Amorph.

cetylarabin $C_{30}H_{58}O_{14} = C_{11}H_{16}(C_2H_5O)_4O_{10}$. Bildung. Aus Gummi arabicum n. Essigsäureanhydrid bei 150° (SCHÜTZENBERGER, NAUDIN, Z. 1869, 265). — n Wasser unlöslich. Giebt mit Alkalien wieder lösliches Gummi.

cetylarabin $C_{34}H_{58}O_{16} = C_{11}H_{14}(C_2H_5O)_6O_{10}$. Bildung. Aus arabischem Gummi chüssigem Essigsäureanhydrid bei 180° (SCHÜTZENBERGER, NAUDIN). — Aehnelt cetylderivat.

arabinsäure (Cerasin). Vorkommen. Der in Wasser unlösliche Bestand- Kirschgummis ist metaarabinsaurer Kalk (FREMY, J. 1860, 504). In den Runkel- IEIBLER, B. 6, 612). — Bildung. Beim Erhitzen von Arabinsäure auf 100° R; GÉLIS, J. 1857, 496). Beim Schütteln von conc. wässriger Gummilösung

mit conc. Schwefelsäure (FREMY, *J.* 1860, 503). — Bedingungen der Umwandlung Arabin in Metaarabinsäure: BARFOED, *J. pr.* [2] 11, 186. — Amorph. Unlöslich in W Quillt in Wasser froschlaichartig auf. Geht beim Erwärmen mit Alkalien oder alkali Erden in Arabinsäure über.

Pararabin $C_{12}H_{22}O_{11}$. *Vorkommen.* In Runkelrüben, Möhren. Die aus stammende Pflanzengallerte Agar-Agar besteht aus Pararabin (REICHARDT, *B.* 8, 8 *Darstellung.* Zerriebene Möhren oder Runkelrüben werden ausgepresst und der Rückstand Wasser und hierauf mit Alkohol ausgewaschen. Dann digerirt man den Pressrückstand in procentiger Salzsäure und fällt den sauren Auszug mit Alkohol.

Pulver. Quillt in Wasser gallertartig auf. Löst sich in verdünnten Mineral und wird daraus durch Alkalien oder Alkohol gefällt. Geht beim Erwärmen mit Al in Arabinsäure über. Beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure entsteht kein Z Reagirt neutral, zerlegt nicht Carbonate. — $Ba.C_{12}H_{20}O_{11} + \frac{3}{2}H_2O$. — $Pb.C_{24}H_{42}O_{22}$

2. Gährungsgummi (Dextran). $C_6H_{10}O_5$ (bei 130°). *Vorkommen.* In de reifen Runkelrüben (SCHEIBLER, *Wagner's Jahresb. d. chem. Technol. f.* 1875, p *Bildung.* Bei der Milchsäuregährung des Zuckers, neben Milchsäure und Man *Darstellung.* Bei der Darstellung von Milchsäure wird die vom Calciumlaktat abfiltrirte mit Schwefelsäure ausgefällt und das Filtrat vom Gyps mit Alkohol versetzt (BRÜNING, 197). — Der bei der „schleimigen“ Gährung gebildete Spaltpilzschleim besteht aus de weichen und schleimigen Membranen der Spaltpilze. Er ist vielleicht identisch mit I (NÄGELI, *J. pr.* [2] 17, 409). — Aus Runkelrüben. Bei gewissen Saftgewinnungsme (durch Maceration, Walzenpressarbeit) wird zuweilen eine froschlaichartige Gallerte abges die sich beim Kochen mit Kalkmilch nur theilweise löst. Die Kalklösung wird, na Sättigen mit CO_2 , auf dem Wasserbade concentrirt, mit HCl angesäuert und mit Alkohol (SCHEIBLER). — Findet sich oft in großer Menge in der Melasse und wird daraus ge durch Versetzen von 200—300 Thln. Melasse mit 100 Thln. Wasser, Ansäuern mit HCl Zumischen von Alkohol (SCHEIBLER).

Amorph; leicht löslich in Wasser zur klebrigen Flüssigkeit. Wird durch Alkoh elastische, fadenziehende Masse gefällt. Schmeckt fade. Stark rechtsdrehend: $[\alpha]_D = +$ Die conc. wässrige Lösung wird nicht durch Bleizucker, aber durch Bleiessig gefäll giebt mit FEHLING'scher Lösung einen hellblauen, schleimigen Niederschlag. Re nicht FEHLING'sche Lösung. Geht beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure lang Glukose über. Reagirt indifferent. Giebt mit Salpetersäure keine Schleimsäure, Oxalsäure. Die froschlaichartige Gallerte des Rübensaftes besteht aus der u lichen Modifikation des Dextrans. Durch Alkalien oder Erden geht dieselbe lösliche Form über.

3. Holzgummi $C_6H_{10}O_5$. *Vorkommen.* In Laubhölzern, am meisten in der dann in der Esche, Erle, Eiche, Buche, Weide, dem Kirschbaum, sehr wenig im Fehlt in den Nadelhölzern (TH. THOMSEN, *J. pr.* [2] 19, 146; POUMARÈDE, *FIGUR* 64, 388). — *Darstellung.* Sägespäne werden mit Ammoniakwasser 24 Stunden lang d dann filtrirt, gewaschen und mit Natronlauge (spec. Gew. = 1,07) übergossen. Ma 24 Stunden bei Luftabschluss stehen, verdünnt mit Wasser, filtrirt und fällt das Filtr Alkohol. Der Niederschlag wird abfiltrirt, mit verdünnter Salzsäure, dann mit schw hierauf mit starkem Alkohol und zuletzt mit Aether gewaschen.

Gummiartig. Unlöslich in kaltem Wasser. Löst sich langsam in 50 Thln. koch Wasser. Die Lösung opalisirt stark beim Erkalten, wird aber auf Zusatz von Natro Unlöslich in Alkohol; Alkohol erzeugt indessen in der wässrigen Lösung eine Fällu auf Zusatz eines Tropfens Säure (HCl , H_2SO_4) oder Alkalisalze u. s. w. Unlöslich in Kalk- und Barytwasser, löslich in Natronlauge. Die Lösung zeigt starke Linksdn in 1—2procentiger Lösung ist $[\alpha]_D = -84^\circ$ (Unterschied von Stärke, bei der $[\alpha]_D =$ ist (THOMSEN, *B.* 13, 2168). Mit Jod entsteht keine Färbung. — Wird durch B gefällt. — Wandelt sich beim Kochen mit Schwefelsäure (von 5°_0) in einen zucker Körper um, der FEHLING'sche Lösung reducirt, aber mit Hefe nicht gährt.

4. Bassorin $C_6H_{10}O_5$ (bei 110°). *Vorkommen.* Im Traganth, dem freiwill den Stämmen von *Astragalus creticus* Lam. und *Astr. Parnassii* Boiss. (Griechenland. *Astr. versus* Oliv. (Kleinasien, Persien) ausfließendem Gummi (SCHMIDT, *A.* 5 Der in Wasser lösliche Antheil des Traganthgummis ist Arabinsäure (SANDERS *Sachsse, Phytochemische Untersuchungen I., Leipzig* 1880. S. 90. — vgl. d FREMY, *J.* 1860, 504).

Der nur in viel Wasser lösliche Schleim wird durch Alkohol gefällt. Er geh Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in einen Zucker über. Mit Salpetersäure en Schleimsäure und Oxalsäure.

Der in Wasser nicht lösliche Antheil des Traganthgummis besteht aus Pflanzenzellen (FRANK, *J. pr.* 95, 480).

Anwendungen des Traganthgummis: in der Medicin (zu Pastillen u. s. w.), als Verdickungsmittel, zu Appreturen u. s. w.

1. Leinsamenschleim $C_6H_{10}O_5$. *Darstellung.* 1 Thl. Leinsamen wird mit 3 Thln. Wasser übergossen, nach 24 Stunden das erwärmte Gemenge durch Leinwand filtrirt und das Filtrat mit Alkohol und Salzsäure versetzt. Den Niederschlag behandelt man mit absolutem Alkohol und Aether (SCHMIDT, *A.* 51, 50; FRANK, *J. pr.* 95, 484; KIRCHNER, TOLLENS, *A.* 175, 215). — Verhält sich wie Bassorin. Rechtsdrehend. Unlöslich in Kupferoxydammoniak. Zerfällt beim Kochen mit verd. Schwefelsäure in rechtsdrehendes Gummi und Zucker (K., T.).

Der Schleim aus der Wurzel von *Althaea officinalis* verhält sich ganz wie Leinsamenschleim.

2. Flohsamenschleim $C_{30}H_{58}O_{29}$. *Darstellung.* Wie Leinsamenschleim (SCHMIDT; FRANK; TOLLENS, KIRCHNER). — Verhalten wie bei Bassorin. Löslich in Kupferoxydammoniak. Zerfällt beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure Gummi und Zucker.

3. Caragheenschleim. *Vorkommen.* In einer Alge (*Fucus crispus* L.) (BLONDEAU, *J.* 1865, 659; FLÜCKIGER, OBERMAIER, *J.* 1868, 805). — Löslich in viel Wasser. Wird mit Bleizucker gefällt. Färbt sich mit Schwefelsäure und Jod nicht blau. Unlöslich in Kupferoxydammoniak. Giebt mit Salpetersäure Schleimsäure.

Das Perlmoos (*F. crispus*) wächst an den Küsten der Bretagne, Normandie, Schottland, Irlands u. s. w. Es wird als Nahrungsmittel und in der Medicin benutzt; dient zum Klären des Bieres, Appretiren von Geweben u. s. w.

4. Evernin $C_6H_{14}O_7$. *Vorkommen.* In der Flechte *Evernia Prunastri* (STÜBE, *A.* 1, 241). — *Darstellung.* Die Flechte wird kalt mit verdünnter Natronlauge macerirt und die filtrirte Lösung mit Alkohol gefällt. — Amorphes, gelbliches Pulver. Geschmacklos. Quillt in kaltem Wasser auf und löst sich sehr leicht in warmem. Sehr leicht löslich in verdünnten Alkalien und Säuren, unlöslich in Alkohol. Wird durch ammoniakalische Zuckerkölung gefällt. Färbt sich nicht mit Jod. Wird von Säuren sehr schnell in Glucose übergeführt.

Pflanzenschleime. Die nachfolgenden Schleime unterscheiden sich von den vorhergehenden Gummiarten dadurch, dass sie von Jod blau bis violett gefärbt werden und mit Salpetersäure Oxalsäure, aber keine Schleimsäure liefern. In Wasser quellen sie außerordentlich stark auf. Beim Kochen mit verdünnten Säuren wird Zucker gebildet (FRANK, *J. pr.* 95, 479).

5. Amyloid. (Verschieden von dem Amyloid aus Cellulose S. 583). *Vorkommen.* Der in Wasser lösliche Bestandtheil der Cotyledonzellen von *Tamarindus indica*, *Hymenaea barbil*, *Sebotia latifolia* (SCHLEIDEN); in *Tropaeolum majus* (FRANK (?)). — Löslich in Wasser. Die wässrige Lösung wird durch wässrige Jodlösung gelb, durch alkoholische Jodlösung als blaue Gallerte gefällt.

6. Quittenschleim $C_{14}H_{24}O_{11}$ (bei 100°). *Darstellung.* Wie Leinsamenschleim (KIRCHNER, TOLLENS, *A.* 175, 208; vgl. FRANK, *J. pr.* 95, 490). — Grauweiß, faserig. Wird in Wasser zerfallend, bildet aber erst auf Zusatz von etwas Kalilauge einen Schleim. Zerfällt beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Cellulose, Gummi und Zucker. Der Zucker wird offenbar durch weitere Umbildung des Gummis gebildet; die Umsetzung des Quittenschleims ist dann: $C_{14}H_{24}O_{11} + H_2O = C_6H_{10}O_5$ (Cellulose) + $2C_6H_{10}O_5$ (Gummi).

7. Salpachsleim. *Vorkommen.* In den Knollen einiger Orchideen (*Orchis mascula*; Morio; *Or. militaris* L. . .). — *Darstellung.* Die Orchideknollen werden mit kaltem Wasser ausgezogen und die filtrirte Lösung verdunstet (FRANK, *J. pr.* 95, 494). Wird in der Medicin benutzt.

8. Lichenin (Moosstärke) $C_6H_{10}O_5$. *Vorkommen.* In den Flechtenarten, besonders *Cetraria islandica* (isländisches Moos). — *Darstellung.* Man macerirt isländisches Moos in viel rauchender Salzsäure, verdünnt mit Wasser und fällt die filtrirte Lösung mit Alkohol (MORF, SCHNEDERMANN, *A.* 55, 165; *J.* 1847 48, 831). — Durchscheinende spröde Masse. Quillt in kaltem Wasser und löst sich vollständig in kochendem Wasser. Die heisse Lösung erstarrt beim Erkalten zu einer Gallerte. Das aufgequollene Lichenin färbt sich mit Jod sehr rasch blau, das durch Kochen gelöste wird auf Zusatz von Jod nicht mehr blau, ebenso wenig die Gallerte, zu welcher die Lösung beim Erkalten geseht. Fällt man aber die Lösung mit Alkohol, so färbt sich der (mit Wasser gewaschene) Niederschlag mit Jod wieder blau. — Geht beim Behandeln mit verd. Schwefelsäure in einen Zucker über. — Giebt mit Salpetersäure Oxalsäure aber keine Schleimsäure. — Verbindet sich mit Basen.

$C_6H_{10}O_5 \cdot PbO$. *Bildung.* Durch Fällen einer wässrigen Licheninlösung mit Bleiessig (MÜLLER, A. 28, 279).

Isolichenin $C_6H_{10}O_5$. *Darstellung.* Isländisches Moos wird so lange mit neuen Mengen Wasser ausgekocht, als Alkohol noch eine Trübung erzeugt. Nach 24stündigem Stehen scheidet sich aus den wässrigen Auszügen gallertiges Lichenin ab. Das Filtrat concentriert man durch Abdampfen und fällt dann durch Alkohol Isolichenin. Das ausgeschiedene Isolichenin reinigt man durch Lösen in Salzsäure und Fällen mit Alkohol (BERG, J. 1873, 848).

Isolichenin wird von Eisessig nicht verändert, während Lichenin sich damit verbindet und gallertartiges **Triacetyllichenin** $C_6H_7(C_2H_3O)_3O_5$ liefert. Isolichenin wird von kochender alkoholischer Kalilauge sehr wenig verändert, das Lichenin ziemlich stark. Lichenin verbindet sich mit Kali und Natron, Isolichenin nicht. Lichenin löst sich in Kupferoxydammoniak, Isolichenin nicht. Lichenin und Isolichenin sind beide in Chlorzink löslich und werden durch Jod und Schwefelsäure nicht gebläut. — Es gelingt nicht, Lichenin in Isolichenin überzuführen oder umgekehrt.

11. Triticin $C_{12}H_{22}O_{11}$. *Vorkommen.* In der Wurzel von *Triticum repens* (H. MÜLLER, J. 1873, 832). — *Darstellung.* Die Queckenwurzel wird mit Alkohol von 25–30% ausgezogen, die Lösung mit Bleiessig gefällt, das Filtrat entbleit und eingedampft. Den Rückstand zieht man mit Alkohol aus, dann löst man ihn in Wasser und fällt mit Alkohol. — Geschmacklos. Linksdrehend. Löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether. Geht beim Kochen mit Säuren in Levulose über. Gährt nicht mit Hefe, wohl aber mit Diastase. Wird von Salpetersäure in Oxalsäure übergeführt. Verbindet sich mit Basen. Giebt mit Schwefelsäure eine Triticinschwefelsäure.

12. Dextrin $C_6H_{10}O_5$. *Vorkommen.* Das Vorkommen von Dextrin im Pflanzenreich (im Weizen, Gerste, viel (?) in der Manna [BUGNET, J. 1868, 763]) ist zweifelhaft. Es finden sich zwar in den Pflanzen Gummiarten, welche sich ähnlich wie Dextrin verhalten. Ob dieselben aber identisch sind mit Dextrin, ist nicht erwiesen. Noch zweifelhafter ist das Vorkommen von Dextrin im Thierreiche. LIMPRICHT (A. 133, 294) isolirte zwar aus dem Pferdefleisch Dextrin; dasselbe ist aber wahrscheinlich erst während der Verarbeitung des Fleisches aus Glykogen gebildet worden (DEMAN, H. 3, 200). — *Bildung.* Beim Erhitzen der Stärke auf 200°, oder beim Behandeln derselben mit Diastase oder mit verdünnten Säuren. Dextrin ist das Zwischenprodukt der Umwandlung von Stärke in Zucker. — *Darstellung.* Man löst käufliches Dextrin in Wasser, entfärbt mit Thierkohle, concentriert die Lösung durch Abdampfen und fällt mit absolutem Alkohol. Das Lösen in Wasser und Fällen mit Alkohol ist mehrere Male zu wiederholen (PAYEN, A. 28, 273). Das Dextrin hält hartnäckig Zucker zurück, welcher nur durch Hefe zu entfernen ist (SULLIVAN, J. 1874, 880). — Neuere Untersuchungen haben gezeigt, dass unter Dextrin verschiedene Körper zu verstehen sind, und dass das käufliche Dextrin ein Gemenge ist von Achroodextrin, Erythroextrin u. s. w. Die nachfolgenden Angaben beziehen sich auf das rohe Gemenge. Die Beschreibung der verschiedenen Formen des Dextrins folgt später (S. 603). — *Spezies.* durchsichtige Masse. Spec. Gew. = 1,03845 (SULLIVAN). Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol. Stark rechtsdrehend, daher von BIOT und PERSOZ (A. 6, 213) Dextrin genannt. Färbt sich mit Jod roth. Wird von Salpetersäure zu Oxalsäure oxydirt, dabei entsteht keine Schleimsäure. Wird von verdünnter Schwefelsäure in Glukose übergeführt. Reducirt nicht Fehling'sche Lösung; reducirt in der Kälte nicht Kupferacetat. Bei Gegenwart von etwas freier Essigsäure wird selbst bei Siedehitze kein Kupferacetat reducirt (Unterschied von Glukose) (BARFOED, Fr. 12, 27). Bei der Oxydation mit wässrigem Brom und dann mit Silberoxyd entsteht Dextronsäure $C_6H_{12}O_7$. — Verbindet sich mit Basen; Bleiessig erzeugt nur in sehr concentrirter Lösung einen Niederschlag (STANLEY, A. 111, 26). Dagegen wird Dextrin durch ammoniakalische Bleizuckerlösung gefällt. Gerbsäure fällt nicht das Dextrin (Unterschied von löslicher Stärke). — Durch überschüssige Diastase geht Dextrin in Maltose $C_{12}H_{22}O_{11}$ über (SULLIVAN, J. 1876, 880). — Die Wirkung der Diastase auf Dextrin wird geschwächt durch den gleichzeitig gebildeten Zucker. Wird Letzterer entfernt (etwa durch Gährung), so wirkt die Diastase aufs neue auf Dextrin ein. Diese Umwandlung des Dextrins erfolgt aber viel langsamer als die Gährung des Zuckers, und deshalb überwiegt in vergohrenen Flüssigkeiten das Dextrin den noch vorhandenen Zucker um das Mehrfache (SCHULZE, MÄRKER, *Wap. Jahresh. d. chem. Technol.* 1874, 759). — Bei der durch Schizomyceten bewirkten Gährung wird Alkohol gebildet (FITZ, B. 10, 282).

Technische Darstellung von Dextrin. Die Umwandlung der Stärke in Dextrin wird durch Hitze, Säuren oder Diastase (Malz) bewirkt. Das durch Erhitzen der Stärke auf 180–200° dargestellte Dextrin heisst Leucom. Es ist mehr oder weniger gefärbt. Zu seiner Darstellung kommt die Stärke in erhitzte rotirende, oder in feststehende

Rührwerk versehene Cylinder. In Gegenwart von wenig Säure gelingt die Um- von Stärke in Dextrin bei viel niedriger Temperatur, und das Produkt ist viel weißer. Man benutzt zu diesem Zweck Salpetersäure, Salzsäure oder auch . Ein Gemisch von 1000 Thln. Stärke, 25 Thln. conc. Salpetersäure und 300 Thln. wird 1—1½, Stunden lang auf 100—110° erhitzt. — Um durch Diastase Stärke zu umzuwandeln, wird Stärke mit Wasser und Malzauszug so lange auf 60° erhitzt, bis die Lösung durch Jod nicht mehr gebläut wird. Dann zieht man die Lösung ab und dampft.

Handelswaare ist ein sehr unreines Präparat, das Glukose und Stärke beigemengt

Verwendung des Dextrins. Das Dextrin findet eine sehr ausgedehnte Verwendung als Surrogat des Gummi, hauptsächlich in der Färberei und Kattundruckerei zum Färben der Beizen und Farben. In der Medicin wird es gegen Dispepsie benutzt (als Bestandtheil des Malzextraktes) und zur Darstellung von Pillen oder Tabletten.

Verbindungen mit Basen: PAYEN. — $(C_6H_7O_5)_2Ba$. *Bildung.* Durch Fällen einer wässrigen Dextrinlösung in wässrigem Alkohol mit alkoholischem Baryt. — $(C_6H_7O_5)_2Pb.PbO$; — Pb .

Verbindungen mit Säuren. **Dinitrodextrin** $C_6H_7(NO_2)_2O_5$. *Bildung.* Man kocht Dextrin in 5 Thln. rauchender Salpetersäure und fällt mit dem gleichen Volumen Schwefelsäure (BÉCHAMP, J. 1860, 521). — Löslich in Alkohol von 90°.

Acetyldextrin $C_{11}H_{16}O_8 = C_6H_7(C_2H_3O)_2O_5$. *Bildung.* Durch Erhitzen von Dextrin mit Essigsäureanhydrid auf 160° (SCHÜTZENBERGER, NAUDIN, Z. 1869, 264). — Unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, löslich in Eisessig. Zerfällt beim Behandeln mit Alkalien in Essigsäure und Dextrin.

Verschiedene Formen des Dextrins. Lässt man (1000 g) Stärke mit (6 Liter) Salzsäure (in 100 Thln.: 12 Thle. HCl) längere Zeit stehen, so färben sich die Körner mit Jod zuletzt nur gelb. In der überstehenden Flüssigkeit bewirkt festes Jod einen blauen Niederschlag, aber nach längerem Stehen bewirkt Jod keine Färbung mehr. Den Körper, welcher ungelöst bleibt und sich mit Jod gelb färbt, nennt man Amylodextrin I, den durch Jod als blauen Niederschlag fällbaren: Amylodextrin II (NÄGELI, Beiträge zur näheren Kenntniss der Stärkegruppe. Leipzig, 1874).

Amylodextrin $C_{36}H_{54}O_{31} + H_2O$ (über Schwefelsäure getrocknet). *Bildung.* Bei Behandlung schwacher Salzsäure in der Kälte auf Stärke (NÄGELI). Beim Erhitzen mit 90procentiger Essigsäure auf 100° („lösliche Stärke“, MUSCULUS, Z. 1869, 346; beim Kochen mit schwefelsäurehaltigem Wasser (MUSCULUS, Z. 1870, 346; 381). In letzterem Falle kocht man die Flüssigkeit so lange, bis sie sich mit Jod färbt. Dann sättigt man mit Kreide, dampft zum Syrup ab und lässt in der Kälte stehen. Es bildet sich ein Niederschlag von „unlöslichem Dextrin“ (M.).

NÄGELI dargestellte Amylodextrin I reinigt man durch Abfiltriren, Waschen mit Wasser und Alkohol und Trocknen. Es wird dann in kochendem Wasser gelöst und die Lösung durch Ausfrieren abgeschieden. — Die Lösung des Amylodextrin II fällt man mit dem 4—5fachen Volumen Alkohol (von 93°) und wäscht den Niederschlag mit Alkohol. Es wird ebenfalls in kochendem Wasser gelöst und durch Ausfrieren abgeschieden.

Amylodextrin scheidet sich beim Gefrieren seiner wässrigen Lösung in flachen Scheiben ab. Dieselben lösen sich nicht in kaltem Wasser, aber leicht in heissem und scheiden sich bei der Lösung nur beim Gefrieren wieder ab. Stark rechtsdrehend in wässriger Lösung. In Wasser aufgeschlemmtes Amylodextrin färbt sich mit einem Jodkrystall gar nicht oder sehr schwach gelbroth; in einer warmen, wässrigen Lösung von Amylodextrin färbt ein Jodkrystall anfangs eine violette, zuletzt eine purpurrothe Färbung. Amylodextrin verhält zu Jod eine geringere Verwandtschaft als die Stärke: eine durch Jod gegebene Amylodextrinlösung wird durch Stärkekörner entfärbt. Amylodextrin löst sich leicht in Wasser; die Lösung geht beim Kochen langsam in Zucker über. Von verdünnten Säuren wird Amylodextrin rasch in Zucker übergeführt. — Gegen Diastase verhält sich Amylodextrin wie Stärke. Man trage in eine wässrige, mit viel Natriumacetat versetzte Amylodextrinlösung Jodkrystalle ein, so lange noch ein blauer Niederschlag entsteht, filtrire diesen ab und fälle das Filtrat mit Alkohol. Beiden Niederschlägen entziehe man mit Alkohol das Jod, so bleiben zwei Körper übrig, die sich äußerlich nicht voneinander unterscheiden. Aber das aus dem Jodniederschlag erhaltene Produkt giebt in Lösung mit Jod eine violette Färbung, das Produkt aus der Alkoholfällung eine rothe Färbung. Daraus scheint zu folgen, dass das Amylodextrin ein Geleer Körper ist.

Achroodextrin. Unterscheidet sich vom Amylodextrin dadurch, dass es in kaltem Wasser völlig löslich ist, und beim Gefrieren sich nicht ausscheidet. Achroodextrin $C_6H_{10}O_5$ oder $C_{36}H_{62}O_{31}$ (?) (NÄGELI). Bleibt die mit salzsäurehaltigem Wasser gossene Stärke lange stehen, so erzeugt Jod in der Flüssigkeit keinen blauen Niederschlag (Amylodextrin II) mehr. Die Lösung hält dann Achroodextrin, zu dessen Gewinn man die Lösung mit $CaCO_3$ neutralisirt, concentrirt und dann mit Alkohol fällt. Niederschlag wird durch wiederholtes Lösen in Wasser und Füllen mit Alkohol gewonnen (NÄGELI).

Amorphes Pulver. Wird aus der wässrigen Lösung durch Alkohol, aber durch verdünnte Gerbsäure oder Barytwasser gefällt. Stark rechtsdrehend. — Löslich nicht mit Jod. — Reducirt schwach alkalische Kupferlösung (MUSCULUS, *Mz. H.* 2, 410).

MUSCULUS und GRUBER (*H.* 2, 188) unterscheiden 3 Arten von Achroodextrin. α -Modifikation hat ein Drehungsvermögen $[\alpha] = +210^\circ$ und wird durch Digestion schwerer in Zucker übergeführt als Stärke oder Erythrodextrin. 1 g reducirt ebenso FEHLING'sche Lösung wie 0,12 g Glukose. — Man erhält sie durch Behandeln der Stärke mit Diastase bei 70° . — Die β -Modifikation wird erhalten, wenn Diastase bei 50° auf Stärke einwirkt. Sie dreht $[\alpha] = +190^\circ$, wird durch Diastase nicht verändert besitzt das gleiche Reduktionsvermögen wie die α -Modifikation.

Die γ -Modifikation erhält man am leichtesten durch Erwärmen von Stärke mit 10-procentiger Schwefelsäure, bis Alkohol in der Lösung keine Fällung mehr bewirkt. Bei weiterem Behandeln mit wässriger Schwefelsäure geht das γ -Achroodextrin in Zucker über. — Drehungsvermögen: $[\alpha] = 150^\circ$. Wird von Diastase nicht angegriffen. 1 g reducirt so viel FEHLING'sche Lösung wie 0,66 g Glukose.

Isomere Achroodextrine: BROWN, HERON, *B.* 12, 1477; BONDONNEAU, *Bl.* 25,

O'SULLIVAN (*Bl.* 32, 494) unterscheidet 4 Dextrine, welche sich unter 4 verschiedenen Bedingungen (aus Stärke) bilden (*Soc.* [1876] 30, 125). Alle diese Dextrine und ebenso die lösliche Stärke zeigen das gleiche Rotationsvermögen (etwa $[\alpha]_D = +216^\circ$) und reduciren nicht FEHLING'sche Lösung. Sie werden durch *Saccharomyces cerevisiae* nicht in Gährung versetzt. Mit aktiver Diastase, kalt bereitetem Malzauszug und gehen sie in Alkoholgährung über.

α -Dextrin. *Bildung.* Beim Behandeln von Stärke mit Malzauszug oberhalb 65° Ausbeute: 82,6% Dextrin, gemäß der Gleichung: $12C_6H_{10}O_5 + H_2O = C_{12}H_{22}O_{11} + 10C_6H_{10}O_5$. — Farblose, glasige Masse. Giebt mit Jodlösung eine braunrothe Färbung.

β -Dextrin I (= α -Achroodextrin). *Bildung.* Beim Behandeln von Stärke mit Malz bei $64-70^\circ$. $6C_6H_{10}O_5 + H_2O = C_{12}H_{22}O_{11} + 4C_6H_{10}O_5$. — Giebt mit Jod eine braune Färbung. $[\alpha]_D = 216-217,5^\circ$. Wirkt auf FEHLING'sche Lösung nur wenig reducirend infolge eines Gehaltes an Beimengungen.

β -Dextrin II. Bildet sich, wenn Stärke nach folgender Gleichung zerlegt wird: $12C_6H_{10}O_5 + 3H_2O = 3C_{12}H_{22}O_{11} + 6C_6H_{10}O_5$. — Stimmt ganz mit Dextrin β I überein.

β -Dextrin III (= β -Achroodextrin von MUSCULUS, GRUBER?). *Bildung.* Durch Lösen von Stärke in Malzlösungen bei Temperaturen unter 63° . — $[\alpha]_D = 215-216^\circ$. Reducirt FEHLING'sche Lösung nur infolge von Beimengungen.

Acetyldextrin $C_{12}H_{16}O_8 = C_6H_7(C_2H_3O)_3O_5$. Achroo- und Erythrodextrin geben beim Kochen mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid dasselbe Acetylderivat (HERZFELD, *B.* 13, 267). — Pulver. Schmelzp.: 180° . Unlöslich in heißem Wasser, in verdünnter Essigsäure, in Alkohol und Aether, löslich in einem heißem Gemisch von Alkohol und Essigäther.

Maltodextrin. *Bildung.* Beim Behandeln von Stärkekleister mit Diastase oberhalb 65° (HERZFELD, *B.* 12, 2120). Das Produkt wird durch oft wiederholtes Lösen in wenig Wasser und Füllen mit Alkohol (von 90%) gereinigt. — Unkrystallisirbares Pulver. Löst sich rasch und sehr leicht in kaltem Wasser. In heißem Alkohol sehr wenig löslich als in kaltem; unlöslich in Aether und absolutem Alkohol. $[\alpha]_D = 164,2^\circ$ (BONDONNEAU, *Bl.* 25,5), $169,9-173,4^\circ$ (HERZFELD). Reducirt FEHLING'sche Lösung (stark wie Maltose).

Das **Acetylderivat** ist in Alkohol leicht löslich (Unterschied von Erythro- und Acetyldextrin). Schmelzp.: 98° (HERZFELD, *B.* 13, 267).

Künstliches Dextrin. *Bildung.* Durch Lösen von wasserfreier Glukose in Schwefelsäure und Versetzen der Lösung mit Alkohol (von 95%). Man lässt das Gemisch 3 Wochen lang in der Kälte stehen (MUSCULUS, *Bl.* 18, 68). — Amorph, geschmacklos. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. Färbt sich nicht mit Jod. Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung. Dreht zweimal so stark nach rechts wie Glukose. Wird von Diastase sehr langsam angegriffen. Wird von verdünnter Schwefelsäure in Glukose übergeführt.

dextrin. *Bildung.* Beim Behandeln von Baumwolle mit concentrirten Säuren (SO_3) (BÉCHAMP, *J. pr.* 69, 449). Unterscheidet sich vom Dextrin durch ein Rotationsvermögen ($= +88,9^\circ$) und dadurch, dass sein Dinitroderivat $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_6$ sich in 90 procentigem Alkohol weniger löst, als die Dinitroverbindung des Dextrins (BÉCHAMP, *J.* 1860, 521).

gummi. *Vorkommen.* Im Wein (PASTEUR; BÉCHAMP, *J.* 1875, 987; *J.* 1875, 987; vgl. NEUBAUER, *Fr.* 15, 194). *Darstellung.* Man versetzt die Rohprodukte in wässrigem Alkohol mit einigen Tropfen Eisenchlorid und dann mit H_2S , durch welches das Gummi gefällt (CHANCEL).

Wirkt 7 mal weniger Kupferoxyd wie Glukose. Rechtsdrehend. Durch das Gegen Eisenchlorid und CaCO_3 wird Gummi, aber kein Dextrin gefällt (ROUSSIN, 51). Daher ist das Weingummi kein dextrinartiger Körper.

sinistrin (= Achroodextrin?) $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_6$. *Vorkommen.* In der weißen und rothen Scilla (Urginea Scilla Steink.) (SCHMIEDEBERG, *H.* 3, 112). — *Darstellung.* Gepulverter Zwiebel wird mit Wasser ausgezogen und die Lösung mit Bleiessig ausgefällt. Das Blei entfernt man mit H_2S und giebt dann, nach dem Abfiltriren von PbS , Kalkmilch hinzu. Durch die Kalkverbindung des Sinistrins gefällt, welche man durch CO_2 zerlegt. Das ausgeschiedene Sinistrin wird durch absoluten Alkohol gefällt. Man reinigt es durch Lösen in Wasser und Fällen mit absol. Alkohol.

Es ist in Wasser in jedem Verhältniss löslich, unlöslich in absolutem Alkohol. Drehend; $[\alpha]_D = -41,4^\circ$. Färbt sich nicht mit Jod. Löst Kupferoxyd bei Gegenalkali, reducirt aber nicht FEHLING'sche Lösung. Wird von Bleiessig nur nach Zusatz von NH_3 gefällt. Wird von Diastase nicht verändert. Geht bei $1/4$ — $1/2$ Stunden mit verdünnter (1—2 procentiger) Schwefelsäure in ein Gemenge von Levulose und (1 Thl.?) einer inaktiven Glukose (die FEHLING'sche Lösung ebensoviele wie gewöhnliche Glukose) über. Bildet mit Kalk eine amorphe, in Wasser lösliche Verbindung.

Verkohlet $2\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_6 \cdot \text{C}_6\text{H}_6\text{O}$ (?). Das unter Alkohol wasserfrei gewordene Sinistrin geht beim Trocknen über H_2SO_4 hartnäckig Alkohol zurück.

synanthrose (*Synanthrose*) $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$ (bei 110°) (POPP, *A.* 156, 181; DIECK, TOLLENS, *B.* 2). *Vorkommen.* Neben Inulin in den Knollen der Synanthereen (in den von *Dahlia variabilis*, *Helianthus tuberosus*). Tobinamburkhaft hält $8-12^\circ$. (D., T.). — *Darstellung.* Der ausgepresste Saft der Dahlienknollen u. s. w. wird mit H_2S entfärbt, das Filtrat durch H_2S entbleit, die freie Säure darin durch Magnesiumcarbonat entfernt und dann die Flüssigkeit im Wasserbade eingedampft. Den Rückstand zieht man mit kleinen Mengen Alkohol aus, bis er optisch-inaktiv geworden ist. Dann wird möglichst wenig absolutem Alkohol ausgekocht, wobei das Inulin zurückbleibt. Der alkoholische Rückstand wird mit Aether gefällt.

lockere amorphe Masse. Sehr hygroskopisch und zerfließlich. Optisch-inaktiv. Löslich in Wasser und verdünntem Alkohol, schwer in absol. Alkohol, unlöslich in Aether. Verliert das Hydratwasser im Vacuum über Schwefelsäure. — Schmeckt etwas sauer, nicht süß. — Bräunt sich bei $140-145^\circ$, unter Caramelbildung, und zerfällt in Glukose und Levulose. Wird beim Kochen mit verd. Säuren in Glukose und Levulose gespalten. — Bei der trocknen Destillation werden Aceton, Essigsäure, CO_2 , H_2 erhalten. — Wird von verd. Salpetersäure zu Zuckersäure und Oxalsäure oxydirt. — Wird durch Alkalien nicht gebräunt. Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung. Ist gährungsfähig, wird aber durch Hefe invertirt und geht daher, längere Zeit in Berührung, in Alkoholgährung über. — Wird durch Bleiessig nicht gefällt.

Reagirt nicht mit NaCl u. s. w. Verhindert die Fällung von Fe_2O_3 und CuO durch Alkalien. — Giebt mit Silbernitrat in der Kälte eine weiße Fällung, beim Erhitzen wird Silber reducirt.

synanthroses Bariumsalz. *Bildung.* Beim Fällen einer alkoholischen Lösung von Synanthrose mit BaCl_2 . — Amorph, schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol — $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_{10} \cdot \text{Ba}$. Löslich in wässriger Synanthroselösung und alkoholischem Bleiessig. Amorph, leicht löslich in Bleiessig.

XL. Pektinstoffe (Pflanzengallerte).

Oben in Früchten (Birnen, Äpfeln), fleischigen Wurzeln (Rüben, Möhren...) und in Baumgallen (LACONNOT, *A.* 5, 280) finden sich Körper, die aus der wässrigen Lösung durch Alkohol gefällt werden und deshalb Pektin genannt worden sind. Wegen

dieses Gehaltes an Pektin erstarren Abkochungen von gewissen Früchten zur Gelée. Die Pektinkörper sind von CHODNEW, (A. 51, 355) und FREMY (A. 67, 257) theilweise abweichenden Resultaten untersucht worden. Beide Forscher fanden nicht übereinstimmend, dass das Pektin weniger Wasserstoff als ein Kohlenhydrat enthält. Die Endprodukte der Umwandlung von Pektin (FREMY's Metapektinsäure $C_9H_{14}O_8$) ist als Arabin $C_{12}H_{22}O_{11}$ erkannt worden und damit die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass die Pektinkörper als Kohlenhydrate zu betrachten sind. Nach FRÉMY an unreife Früchte, fleischige Wurzeln u. s. w. in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich, in Pektose. Diese Substanz verleiht den unreifen Früchten u. s. w. ihre Härte, verursacht durch ihre Verbindung mit Kalk das Hartwerden der Früchte beim Kochen mit kalkhaltigem Wasser. Die Pektose ist sehr leicht veränderlich und deshalb nicht rein isolirt. Beim Reifen der Früchte oder beim Erwärmen mit verd. Säuren (Essigsäure) geht Pektose in Pektin über.

1. Pektin. *Darstellung.* Zur Darstellung von Pektin wird der Saft sehr reifer Früchte durch Oxalsäure vom Kalk und durch Tannin von Albuminaten befreit und endlich mit Alkohol gefällt. Man reinigt das gefällte Pektin durch wiederholtes Lösen in kaltem Wasser und mit Alkohol.

FREMY giebt dem Pektin die Formel $C_{32}H_{48}O_{31}$, — CHODNEW: $C_{28}H_{42}O_{24}$.] und POUMARÈDE fanden dieselbe Formel $C_9H_{14}O_8$ für Pektin aus Enzianwurzel aus Möhren (A. 64, 390). Pektin aus Aepfeln, Möhren, Rüben: $C_9H_9O_8$ (MULDER 28, 282).

FREMY's Pektin ist amorph, löslich in Wasser. Fällbar durch Alkohol als Gallerte aus verdünnter, in langen Fäden aus concentrirter Auflösung. Wird durch Bleizucker aber nicht durch Bleizucker gefällt. Wird durch Barytwasser vollständig gefällt. Geht mit Alkalien oder Erden in Berührung rasch in Pektinsäure über. Wird mit Säuren in Arabinsäure („Metapektinsäure“) übergeführt. Bei mehrstündigem Kochen mit Wasser wandelt es sich in Parapektin um.

Parapektin. *Bildung.* Bei längerem Kochen von Pektin mit Wasser (Frey's) Verhält sich ganz wie Pektin und besitzt, bei 140° getrocknet, dieselbe Zusammensetzung wie Letzteres. Unterscheidet sich vom Pektin nur durch seine Fällbarkeit durch Bleizucker.

Metapektin. *Bildung.* Parapektin geht beim Kochen mit verdünnten Säuren in Metapektin über (FREMY). Zusammensetzung, äussere Eigenschaften ganz wie Pektin. Reagirt sauer. Wird durch $BaCl_2$ gefällt (Unterschied von Pektin und Parapektin); Niederschlag: $C_{32}H_{48}O_{31}.BaO$. — Bildet mit Säuren (HCl , H_2SO_4 ...) in Wasser unlösliche, durch Alkohol fällbare, Verbindungen.

Pektosinsäure $C_{32}H_{48}O_{31}$. *Bildung.* Beim Behandeln von Pektin mit kaltem verdünnten, ätzenden oder kohlen-sauren Alkalien, oder bei der Einwirkung von Pektase auf Pektin (FREMY).

2. Pektase ist ein Ferment, das sich im Saft der Möhren und Runkelrüben in flüssigen Zuständen befindet und daraus durch Fällen mit Alkohol gewonnen werden kann. In den sauren Früchten ist die Pektase in unlöslicher Form enthalten (FREMY). — Ist gallertartig. Kaum löslich in kaltem Wasser, unlöslich in saurem Wasser. Die Lösung kochendem Wasser gelatinirt beim Erkalten. Geht beim Kochen mit Wasser oder überschüssigen Alkalien rasch in Pektinsäure über. — $2BaO.C_{32}H_{48}O_{31}$. — $2PbO.C_{32}H_{48}O_{31}$.

3. Pektinsäure. *Bildung.* Beim Behandeln von Pektin mit ätzenden oder sauren Alkalien. Bei längerer Einwirkung von Pektase auf Pektin bei 30° (FREY). *Darstellung.* Das gut gewaschene Mark von Möhren (Pektase enthaltend) wird mit schwach saurem Wasser gekocht und das Filtrat mit genügend Soda gekocht. Wendet man zu viel Soda an, so entsteht Arabinsäure, wendet man zu wenig an, so wird Pektosinsäure gebildet.

Formel: $C_{10}H_{22}O_{15}$ (FREMY); $C_{14}H_{20}O_{18}$ (CHODNEW). Wird aus der Lösung als Salz gallertartig gefällt. Unlöslich in kaltem Wasser, kaum löslich in kochendem Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Geht bei längerem Kochen mit Wasser in Parapektinsäure und dann in Arabinsäure über. Wird von Alkalien und verdünnten Säuren bei Siedehitze rasch in Arabinsäure übergeführt. Salpetersäure liefert Oxalsäure und Pektosinsäure (REGNAULT). CHODNEW erhielt nur bei der Oxydation von Pektin, aber nicht Pektinsäure, Schleimsäure. —

Salze: CHODNEW. Die pektinsäuren Alkalien sind in Wasser löslich; die übrigen Salze unlösliche Gallerten. — $Na_2.C_{14}H_{20}O_{18}$. — $K_2.C_{14}H_{20}O_{18}$ (bei 130°). — $Ca.C_{14}H_{20}O_{18}$ (bei 120°). — $3PbO.C_{28}H_{38}O_{25}$ (Ch.) = $Pb.C_{10}H_{20}O_{15}$ (FRÉMY). — $Ag_2.C_{16}H_{20}O_{15}$ (F.).

Parapektinsäure $C_{14}H_{22}O_{11}$ (FREMY). *Bildung.* Bei längerem Kochen von Pektin- oder von pektinsäuren Salzen mit Wasser. — Amorph. Reagirt sauer. Bildet mit Alkalien lösliche Salze. Wird von überschüssigem Barytwasser gefällt. — $K_2C_{14}H_{20}O_{11}$ (150°). — $Pb_2C_{14}H_{20}O_{11}$ (bei 150°).

Metapektinsäure (Arabinsäure). *Bildung.* Pektin, Pektosinsäure und Pektinsalze werden durch überschüssige Alkalien in Metapektinsäure übergeführt (FREMY). In seiner späteren Arbeit (J. 1859, 540) zeigte FREMY, dass sich Metapektinsäure mit Leichtigkeit darstellen lässt durch Behandeln des Markes von Runkelrüben mit Kalkmilch. FREMY wies die Identität der Metapektinsäure mit Arabin nach (S. 598) und widerlegte damit die von FREMY für Metapektinsäure aufgestellte Formel $C_{14}H_{14}O_9$. In dem Saft der meisten Gewächse fand FREMY metapektinsäure Salze. Er beobachtete ferner, dass nur solche Utriculargewebe von Pflanzen Metapektinsäure liefern, welche Pektose enthalten. Da nun, nach SCHEIBLER, das Arabin in den Rüben in der Form von unlöslichem Metarabin enthalten ist, so wäre Pektose nichts anderes als Metarabin. Aber nach REICHARDT's Pararabin $C_{12}H_{22}O_{11}$ (S. 600), aus Rüben, ist ein gallertartiger Körper und daher vielleicht identisch mit einem der FREMY'schen Pektinkörper. STÜDE, (A. 131, 1856) bestreitet das Vorkommen einer unlöslichen Pektose in den Pflanzen. Nach ihm ist das Pektin, an Kalk gebunden, in den Pflanzen enthalten und, beim Behandeln mit Salzsäure, wird einfach das Pektin in Freiheit gesetzt. Bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Pektin entsteht keine Glukose.

Pektinkörper aus der Rinde des Stammes und der Zweige von *Aesculus hippocastanum* $C_{17}H_{24}O_{11}$ (bei 120°). Gallerte. Giebt beim Schmelzen mit Kali Ameisensäure und Protokatechusäure (ROCHLEDER, Z. 1868, 381).

Pektinkörper aus den Kapseln der *Roskastanie* $C_{17}H_{24}O_{11}$ (bei 120°) (ROCHLEDER, 368, 727).

Pektinkörper aus den Früchten von *Syringa vulgaris* $C_{17}H_{24}O_{11}$ (PAYR, J. 1856, 692).

Pektinkörper aus den Früchten von *Gardenia grandiflora* $C_{17}H_{24}O_{11}$ (?) (PAYR, J. 1856, 692).

Pektinkörper im Tragantgummi: GIRAUD, B. 8, 340.

XLI. Zersetzungsprodukte der Kohlenhydrate.

Caramel. *Bildung.* Beim Erhitzen von Rohrzucker auf 210° entsteht ein Gemenge von Substanzen, das als Caramel bezeichnet wird. Erhitzt man bis 190°, so ist das Hauptprodukt Caramelan, wenn der Gewichtsverlust nur 12° beträgt. Bei einem Gewichtsverluste von 14—15° ist der Rückstand vorzugsweise reich an Caramelen, bei einem Gewichtsverlust von 20° besteht er fast ganz aus Caramelin (GÉLIS, A. ch. 1862, 352). Spec. Gew. der (rohen) Caramellösungen: HOFMANN, GRAHAM, REDWOOD, 1862, 803.

Caramelan $C_{17}H_{18}O_9$. *Darstellung.* Rohes Caramel wird mit Alkohol (von 84°) ausgezogen und das in Lösung Gegangene durch Gährung vom Zucker befreit. Man verdampft die Lösung zur Trockne und behandelt den Rückstand mit Alkohol, wobei Caramelan zurückbleibt; vgl. POHL, J. 1860, 506).

Caramelan entsteht auch beim Erhitzen von Glukose (GÉLIS, J. 1862, 471). Wird durch Behandeln mit Thierkohle farblos erhalten (GÉLIS). Hart und spröde, bei 100° sehr zerfließlich. Geruchlos, sehr bitter schmeckend. Leicht löslich in Wasser, wenig löslich in absolutem Alkohol, unlöslich in Aether. Reducirt FEHLING'sche Lösung. Kann in Zucker verwandelt werden (Unterschied von Glukosen). — Wird von Salpetersäure zu Oxalsäure oxydirt. — Die wässrige Lösung giebt mit Metallsalzen keine Fällungen. In alkoholischer Lösung entstehen Fällungen: durch Baryt — $2BaO.C_{17}H_{18}O_9$; durch Bleizucker — $PbO.C_{17}H_{18}O_9$; durch ammoniakalische Bleizuckerlösung — $2PbO.C_{17}H_{18}O_9$.

Caramelin $C_{24}H_{20}O_{11}$. *Darstellung.* Der in Alkohol von 84° unlösliche Rückstand des rohen Caramels giebt an kaltes Wasser Caramelin ab. Man reinigt es durch Lösen in Wasser und Fällen mit Alkohol (GÉLIS). — Mahagonyrothe, feste Masse. Löslich in Wasser, schwer in starkem Alkohol, unlöslich in Aether. Reducirt FEHLING'sche Lösung. Giebt mit Salpetersäure Oxalsäure. — $BaO.C_{24}H_{20}O_{11}$; — $PbO.C_{24}H_{20}O_{11}$.

Caramelin $C_{24}H_{17}O_{11}$ (bei 120°) (?). *Darstellung.* Der in kaltem Wasser unlösliche Rückstand des rohen Caramels (GÉLIS). — Schwarz, glänzend, nicht schmelzbar. Reducirt

FEHLING'sche Lösung. Löst sich beim Kochen mit Wasser; die Lösung wird durch fast alle Metallsalze gefällt. — $\text{BaO} \cdot \text{C}_{96}\text{H}_{100}\text{O}_{50}$; — $2\text{BaO} \cdot \text{C}_{96}\text{H}_{100}\text{O}_{50}$. — $\text{PbO} \cdot \text{C}_{96}\text{H}_{100}\text{O}_{50}$.

GÉLIS unterscheidet 3 Modifikationen des Caramelins: eine in Wasser lösliche, eine in Wasser unlösliche, aber in andern Reagenzien lösliche, drittens eine in allen Lösungsmitteln unlösliche Modifikation.

Durch Erhitzen von Rohrzucker auf 250° erhielt **VÖLCKEL** (*J.* 1852, 651) schwarzes **Caramelin** $\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{O}_{13}$ (von **VÖLCKEL** Caramelan genannt), unlöslich in Wasser und Alkohol, wenig löslich in Kali. — Durch kurzes Erhitzen von 1 Thl. Rohrzucker mit 15–30 Thln. SnCl_4 auf 120 – 130° erhielt **MAUMENÉ** (*J.* 1854, 745) schwarzbraunes **Caramelin** $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$, unlöslich in Wasser, Säuren und Alkalien. Glukose, Cellulose und Dextrin liefern denselben Körper. — Durch ständiges Erhitzen von Rohrzucker auf 153° entsteht schwarzbraunes Caramelin $\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_2$ (**MAUMENÉ**, *J.* 1872, 783).

Unterwirft man eine wässrige Lösung von Caramel der Dialyse, so treten Caramelan und Caramelen aus dem Dialysator aus und Caramelin $\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{O}_{15}$ bleibt zurück (**GRAHAM**, *J.* 1861, 79). Dasselbe wird aus der wässrigen Lösung durch Alkohol gefällt. Beim Verdunsten der wässrigen Lösung im Vacuum hinterbleibt es als schwarze, glänzende Masse, löslich in Wasser. Verdampft man die Lösung bei 100° , so wird es in Wasser unlöslich. Die wässrige Lösung des Caramelins ist geschmacklos und wird durch die kleinsten Mengen Mineralsäuren, Kochsalz, Alkalisulfate u. s. w. gefällt.

5. Laktocaramel $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$. *Bildung.* Bei mehrstündigem Erhitzen von Milchrucker auf 180° (**LIEBEN**, 1856, 647). Die erhitzte Masse wird durch Auskochen mit Alkohol von den beigemengten Körpern befreit. — Dunkelbraune, glänzende, spröde Masse. Leicht löslich in Wasser, daraus durch Alkohol fällbar. Giebt mit ammoniakalischer Bleizuckerlösung einen kaffeebraunen Niederschlag. Geht bei längerem Erhitzen auf 175° in einen in Wasser unlöslichen Körper über. — $\text{CuO} \cdot \text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ (bei 100°). Geht bei 150° über in $\text{CuO} \cdot \text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_9$.

6. Assamar. a. **Assamar** von **REICHENBACH** (*A.* 49, 1). *Bildung.* Beim Braunerösten von Brod, Stärke, Gummi u. s. w. — *Darstellung.* Brauneröstetes Brod wird mit absolutem Alkohol ausgezogen, der Auszug verdunstet und der Rückstand mit etwas Wasser und Kalk gekocht. Die wässrige Lösung fällt man mit Alkohol, verdunstet das Filtrat, nimmt den Rückstand in Alkohol auf und versetzt mit Aether. Dadurch werden Beimengungen ausgefällt und Assamar bleibt in Lösung. — Weiche, bernsteingelbe Masse. Schmeckt sehr bitter. Zerfließlich. Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Reducirt Gold- und Silberlösung. Wird nicht durch Metallsalze gefällt.

b. **Assamar** von **VÖLCKEL** (*A.* 85, 74) $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ (?). *Bildung.* Bei der trocknen Destillation von Rohrzucker. — *Darstellung.* Die bei der Destillation von Zucker erhaltene wässrige Schicht wird mit Soda genau neutralisirt und im Wasserbade verdunstet. Der Rückstand zieht man mit absl. Alkohol aus und fällt durch Aetherzusatz das gelöste Natriumacetat. Das Filtrat wird verdampft und aus dem Rückstande durch Aether das Assamar ausgezogen. — Gelbrother, dickflüssiger Syrup. Fängt bei 120° an sich zu zersetzen. Sehr hygroskopisch. Reducirt Silberlösung. Wird durch ammoniakalische Bleizuckerlösung gefällt. Bräunt sich beim Kochen mit Alkalien oder Säuren. Die wässrige Lösung nimmt bei mehrjährigem Stehen einen süßen Geschmack an (**POHL**, *J.* 1860, 506).

7. Pyrodextrin $\text{C}_{48}\text{H}_{74}\text{O}_{37}$ (bei 160°). *Bildung.* Beim Erhitzen von Stärke auf 220 – 230° (**GÉLIS**, *J.* 1857, 494). Ist in allen bis zur Bräunung erhitzten stärkemehlhaltigen Substanzen enthalten. — *Darstellung.* Die geröstete Stärke wird mit Wasser ausgezogen und die Lösung mit Alkohol gefällt. Der Niederschlag wird wiederholt in Wasser gelöst und mit Alkohol niedergeschlagen. — Braun, brüchig. Löslich in Wasser, unlöslich in starkem Alkohol und Aether. Verändert sich nicht bei 200° . Giebt mit Salpetersäure Oxalsäure. Wird von verdünnter Salz- oder Schwefelsäure, in der Wärme, sehr langsam angegriffen. Reducirt **FEHLING'sche** Lösung. Wird durch Barytwasser gefällt, durch Bleizuckerlösung auf Zusatz von Alkohol. — $\text{BaO} \cdot \text{C}_{24}\text{H}_{36}\text{O}_{18}$ (bei 160°). — $\text{PbO} \cdot \text{C}_{24}\text{H}_{36}\text{O}_{18}$.

8. Huminsubstanzen. Zu den Huminsubstanzen rechnet man braune oder schwarze Körper, welche sich beim Faulen organischer Substanzen bilden und in der Ackerkrume, im Torf u. s. w. enthalten sind. Aehnliche (oder identische?) Substanzen bilden sich beim Behandeln von Kohlenhydraten (Stärke, Zucker...) mit Säuren und Alkalien. Sie haben meistens einen sauren Charakter (**MULDER**, *A.* 36, 243).

Huminsäure aus faulem Holze, Torfe u. s. w. *Darstellung.* Torf wird mit Wasser und Weingeist gewaschen, dann mit Soda ausgekocht und die Lösung mit Salzsäure gefällt. **MULDER**

MULDER fand die Huminsäure stets stickstoffhaltig (3% Stickstoff). — **DETMER** (*J.* 1873, 844) fand die Huminsäure aus Torf stickstofffrei und der Formel $\text{C}_{40}\text{H}_{54}\text{O}_7$.

prechend zusammengesetzt. — Nach ihm ist die Huminsäure amorph, in heißem Wasser leichter löslich als in kaltem, reagiert sauer und zerlegt Carbonate. DETMER erhielt durch Fällung folgende Salze: $C_{24}H_{16}O_{17} \cdot Ca_2(NH_4)_2$; — $C_{24}H_{16}O_{17} \cdot Fe_2(NH_4)_2$; — $C_{24}H_{16}O_{17} \cdot Ag_2$.

THÉNARD (J. 1876, 878) reinigt die Huminsäure durch 48stündiges Abkühlen der frisch gefällten und gut gewaschenen Säure auf — 12 bis — 15°. Nach dem Aufthauen wird die Huminsäure abfiltrirt und gewaschen. Sie ist aschenfrei und entspricht der Formel $C_{24}H_{16}O_{17}$.

Aus dem faulen Holze alter Ulmen-, Eichen- und Weidenbäume isolirte LEFORT (Z 1867, 659) eine Xylylsäure $C_{24}H_{16}O_{17}$ (bei 120°). — Salze: $Ca.C_{24}H_{16}O_{17}$; — $Ba.C_{24}H_{16}O_{17}$.

An einem faulenden Buchenholzstocke wurde ein harziger, in Wasser leicht löslicher Körper gefunden, der aus den huminsäuren Salzen von Ammoniak, Kali und Natron bestand (LIEBERMANN, LETTENMAYER, B. 7, 408). Die gefällte Huminsäure war stickstofflos und löste sich, nach dem Trocknen, nicht in Wasser, Alkohol, Aether, Eisessig und war schwierig in Alkalien. Zusammensetzung: C = 53,6; H = 4,9.

Huminkörper (vermoderter Torf), der nach einem Erdstofs auf dem Wasser des baltischen Sees Loch Dochart schwamm: GREGORY, J. 41, 365. Gefunden: C = 76,7, H = 4,7.

Verhalten der Humussubstanz aus Dammerde, faulem Holz und Torf: OUBEIRAN, J. 1850, 651.

Verhalten der Huminsäure: SIMON, J. 1875, 822.

Als **Quellsäure** und **Quellsatzsäure** bezeichnete BERZELIUS (P. 29, 3 und 238) zwei Säuren, die er aus dem Ocher der eisenhaltigen Porlaquelle in Schweden isolirte. Bei ihrer Darstellung kochte er den Ocher mit Kalilauge, versetzte den alkalischen Auszug mit Essigsäure und fällte durch Kupfervesselsäure quellsaures Kupfer. Im Filtrate blieb viel, auf Zusatz von Ammoniumcarbonat, quellsatzsaures Kupfer nieder.

Huminsäuren durch Einwirkung von Säuren auf Kohlehydrate gebildet. *Bildung.* Bei längerem Kochen von Rohrzucker mit verdünnter Salz-, Salpeter- oder Schwefelsäure, neben Ameisensäure. Die Bildung der Huminkörper geht auch bei Luftschluß vor sich. Die gefällten Huminkörper lösen sich nicht vollständig in NH_4 . Die aus der ammoniakalischen Lösung gefällte Säure hat dieselbe Zusammensetzung wie die Huminsäure. Je höher erhitzt wird, um so mehr bildet sich von der unlöslichen Huminsäure. — Die gefällte Huminsäure wird, nach dem Trocknen, nur zum Theil löslich in Alkalien. — Die Analysen der Huminsäure entsprechen der Formel $C_{24}H_{16}O_{17}$ (STEIN, J. 30, 84; MULDER). — MULDER unterscheidet verschiedene Huminsäuren und stellte diese Säuren dar. Dem Kupfersalz giebt er die Formel $C_{24}H_{16}O_{17} \cdot Cu$.

Huminkörper durch Einwirkung von Alkalien auf Kohlehydrate gebildet. Beim Kochen von Glukose u. s. w. mit Alkalien oder Baryt entstehen Saccharinsäure $C_{12}H_{10}O_{11}$ und Glucinsäure $C_{12}H_{12}O_{11}$. Lässt man die Einwirkung des Barythydrates eine Zeit und in conc. Lösung erfolgen, so entsteht eine Melassinsäure $C_{12}H_{10}O_{11}$ (PÉLIGOT, J. 30, 77). Die Säure wird aus der Lösung durch HCl gefällt und ist unlöslich in Wasser, aber löslich in Alkohol.

Durch Erhitzen von Holzfaser mit 1 Thl. Aetzkali auf 360° erhielt PÉLIGOT (J. 29, 73, 288) eine braungelbe Huminsäure mit C = 65,8–67,6; H = 6,25. Wurden kleine Theile Holzfaser und Aetzkali erhitzt, so resultirte eine schwarze Huminsäure mit C = 71,5–72,3; H = 5,8–6,2.

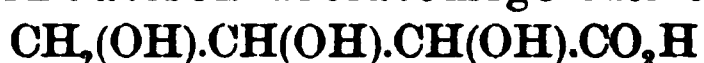
Huminkörper aus Retortenkohle. *Bildung.* Bei der Elektrolyse von 5procent. Ammoniak unter Anwendung von Elektroden aus (mit Chlor) gereinigter Retortenkohle (LOT, B. 33, 263).

Analyse: C = 54,8; H = 4,0; N = 12,4. Löst sich, frisch gefällt, leicht in Alkalien, nicht in Wasser, aber nicht in Alkohol. Wird, nach dem Trocknen bei 150°, völlig unlöslich. Wickelt beim Kochen mit Kali kein NH_3 ; beim Schmelzen mit Kali wird KCN gebildet. Auch bei der Elektrolyse von verdünnter Kalilauge (mit Kohleelektroden) entsteht eine (stickstofffreie) Huminsäure.

Säuren mit fünf Atomen Sauerstoff.

Die Säuren mit 5 Atomen Sauerstoff können ein- oder zweibasisch sein. Im ersten Falle enthalten sie nur einmal die Carboxylgruppe und also noch 3 Atome Sauerstoff, die mit einer oder zwei Affinitäten an Kohlenstoff gebunden sein können. Sind diese

3 Sauerstoffatome als Hydroxyl vorhanden, so hat man es mit einer vieratomig basischen Säure zu thun. Hat die Säure nur zwei oder eine Hydroxylgruppe, so sind es einbasisch-dreiatomige oder einbasisch-zweiatomige Säuren.



Einbasisch-vieratomige Säure.



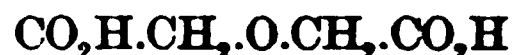
Einbasisch-dreiatomige Säure.

Sind endlich alle 3 Sauerstoffatome beiderseits an Kohlenstoffatom gebunden, so ist es eine einbasisch-einatomige Säure vor.

In den zweibasischen Säuren mit O_5 sind natürlich zwei Carboxylgruppen vorhanden, und das letzte Sauerstoffatom kann beiderseits an Kohlenstoff oder zum Theil an Wasserstoff gebunden sein. Es entstehen auf diese Weise zweibasisch-zweiatomige und zweibasisch-dreiatomige Säuren.



Zweibasisch-dreiatomige Säure.

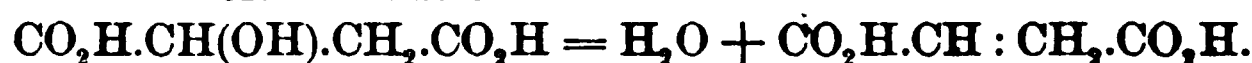


Zweibasisch-zweiatomige Säure.

Die Säuren mit O_5 sind nicht flüchtig. Jene Säuren, welche 2 Carboxylgruppen an ein Kohlenstoffatom gebunden enthalten, verlieren beim Erwärmen sehr leicht CO_2 .



Mehratomige Säuren, deren Carboxylgruppen entfernt gelagert sind, verlieren bei der Wärme leicht ein Molekül Wasser.



Bemerkenswerth ist in diesen Fällen der Umstand, dass die Wasserabscheidung zunächst nicht auf Kosten der Hydroxylgruppen im Carboxyl erfolgt.

XLII. Säure $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_5$.

Erythroglucinsäure $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_5 = \text{CH}_2(\text{OH}).\text{CH}(\text{OH}).\text{CH}(\text{OH}).\text{CO}_2\text{H}$. *Bildung* der Oxydation von Erythrit $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_4$ mit Salpetersäure (LAMPARTER, A. 134, 260) oder mit Platinmohr (SELL, Z. 1866, 12). — *Darstellung*. Man löst 30 g Erythrit in 300 g Wasser und giebt 15–20 g vorher mit Bimsstein gemengten Platinmohr hinzu. Die Lösung wird hierauf concentrirt, mit Bleiessig gefällt und der Niederschlag mit H_2S zerlegt (S.). — Man versetzt eine erwärmte concentrirte Lösung von Erythrit mit rauchender Salpetersäure, dampft ab und fällt mit Barytwasser (L.).

Die freie Säure ist gummiartig (L.); sie bildet lange Nadeln, die von einem Wasser durchtränkt sind (S.). Leicht löslich in Wasser und Weingeist. — $\text{Ba}.\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$ (100°). *Bildung*. Beim Fällen der Säure mit Barytwasser. Amorphes Pulver, unlöslich in Weingeist, wenig löslich in Wasser. Wird aus der Lösung in Säuren nicht durch Alkalien gefällt (L.). — $\text{Pb}.\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5$ (bei 160°). Amorpher Niederschlag (L.). — Das Silber Salz ist ein weißer Niederschlag, der sich bald, unter Spiegelbildung, schwärzt.

XLIII. Säuren $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}\text{O}_5$.

1. Tartronsäure (Oxymalonsäure) $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_5 = \text{CH}(\text{OH})(\text{CO}_2\text{H})_2$. *Bildung*. Bei freiwilliger Zersetzung der Nitroweinsäure $\text{C}_4\text{H}_4(\text{NO}_2)_2\text{O}_6$ in wässriger Lösung (DESSA, A. 89, 339). Bei der Reduktion von Mesoxalsäure $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_6$ mit Natriumamalgam (DEIC, Z. 1865, 69). Aus Brommalonsäure $\text{C}_3\text{H}_5\text{BrO}_4$ und Silberoxyd oder beim Kochen von Bromcyanessigsäure $\text{CHBr}(\text{CN}).\text{CO}_2\text{H}$ mit Kalilauge (PETRIEW, Z. 10, 152). Beim Erhitzen von Dibrombrenztraubensäure $\text{C}_3\text{H}_2\text{Br}_2\text{O}_5$ mit Barytwasser bei 30–40° (GRUBER, Bl. 27, 440). Bei der Oxydation von Glukose mit Kupferoxyd und Kali (CLATS, A. 114 = Gummisäure). Bei der Oxydation von Glycerin mit Salpetersäure (SADLER, B. 8, 1456). — Carboxytartronsaures Natrium zerfällt bei 100° in CO_2 und tartronsäures Natrium. $\text{C}_3\text{H}_2\text{Na}_2\text{O}_7 = \text{CO}_2 + \text{Na}_2.\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_5$ (GRUBER, B. 12, 514). Chlormalonsäureester zerfällt beim Verseifen mit Kali nur in Tartronsäure $\text{CHCl}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{HCl} + \text{C}_3\text{H}_4\text{O}_5 + 2\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ (CONRAD, BISCHOFF, B. 13, 600). Beim Uebergießen von Cyankalium in Glyoxylsäure und Kochen des Produktes mit Baryt (BÖTTINGER, B. 14, 729). $\text{CHO} + \text{HCN} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{C}_3\text{H}_4\text{O}_5 + \text{NH}_3$. — *Darstellung*. Man erhitzt in einer auf einem Wasserbade befindlichen Porzellanschale 60 ccm Alkohol (spec. Gew. = 0,925) und nach und nach 20 g Nitroweinsäure hinzu, die erst aus Wasser bei 0° und dann aus Alkohol umkrystallisirt worden ist. Nach beendeter Gasentwicklung presst man die Krystalle ab, l

umpft bei 100°, behandelt mit Aether und krystallisirt aus Wasser um (DEMOLE,

ie Krystalle. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether. Schmelzp.: 145° (TRIEW), 150—151° (DEMOLE). Schmilzt unter Entwicklung von CO_2 und Lykolid bei 155° (GRUBER), bei 182° (CONRAD, BISCHOFF), 183° (BÖTTINGER).

+ $C_2H_2O_3 + H_2O$. — Das saure Ammoniaksalz spaltet sich beim Erhitzen in Wasser und Glykolsäureamid (DESSAIGNES).

TRIEW. — $(NH_4)_2C_2H_2O_3$ (über Schwefelsäure getrocknet). Nadeln. Zersetzt — $K_2C_2H_2O_3 + H_2O$. Nadeln. Wird durch Alkohol in Blättchen gefällt. — krystallinisches Pulver. — $BaC_2H_2O_3$ (bei 100°). Flockiger Niederschlag, geht in Wasser über. Löslich in sehr viel kochendem Wasser. Krystallisirt mit $\frac{1}{2}H_2O$ und BER. — $Cd.A$ (GRUBER). — Das Bleisalz ist ein in Wasser unlöslicher krystallinischer Niederschlag. — $Pb_3(C_2H_2O_3)_2 + 2H_2O$ (GRUBER). — $Ag_2C_2H_2O_3$. Krystallinischer Niederschlag, sehr wenig löslich in kochendem Wasser. Zersetzt sich oberhalb 100°.

insäure $C_2H_4NO_4 = CH(OH) \begin{matrix} \swarrow CO.NH_2 \\ \searrow CO.OH \end{matrix}$. Bildung. Dialursäures Natron

(in Wasser gelöst) zersetzt sich bei 20stündigem Kochen in CO_2 , NH_3 und dialursäures Natron (MENSCHUTKIN, Z. 8, 177; A. 182, 82). Die (bis auf 4 Thle.) Lösung wird mit der berechneten Menge Schwefelsäure versetzt. Die dialursäure wird aus Wasser umkrystallisirt. — Große Nadeln oder Prismen und zersetzt sich bei 160°. Schwer löslich in kaltem Wasser, löslich in Aether. Wird von salpetriger Säure glatt gespalten in CO_2 und Wasser. Ebenso wirkt kochende Barytlösung, wobei vielleicht zunächst Tartronsäure ist ohne Wirkung.

+ H_2O . — $Ba(C_2H_4NO_4)_2 + H_2O$. Undeutliche Prismen, in Wasser sehr leicht löslich. Die Lösung zersetzt sich bei 100°. — $Pb(C_2H_4NO_4)_2 + \frac{1}{2}H_2O$ (charakteristisch). In Wasser leicht löslich. — $Ag.C_2H_4NO_4$. Nadeln oder kleine Prismen. Schwer löslich in Wasser.

ure. Beim Kochen von Glykose mit Kali und Kupferoxydhydrat oder entsteht offenbar Tartronsäure (CLAUS). REICHARDT, welcher diese Säure ausführte (A. 127, 300), nannte die Säure Gummisäure und gab ihr die Formel $C_2H_2O_3$. Eingehender wurde die Säure von FELSCH untersucht (A. 149, 356). Die von der Gummisäure angegeben passt auf Tartronsäure. Nach FELSCH ist die Säure dreibasisch, es sind aber die Formeln der Salze (inclusive des krystallinischen) den Metallbestimmungen abgeleitet. Direkte Wasserbestimmungen sind nicht vorhanden. Es ist daher wohl anzunehmen, dass FELSCH'S Salze nur unreine Tartronsäure sind.

FELSCH. — $(NH_4)_2C_2H_2O_3 + 2H_2O$. Beim Neutralisiren der Säure mit Ammoniak: — $(NH_4)_2C_2H_2O_3 + 2\frac{1}{2}H_2O$. — $Li_2C_2H_2O_3 + 2\frac{1}{2}H_2O$. — $Na_2C_2H_2O_3 + 2\frac{1}{2}H_2O$. Neutralisiren der Säure mit Soda bereitet; — $Na_2C_2H_2O_3 + 2\frac{1}{2}H_2O$. — $K_2C_2H_2O_3 + 2\frac{1}{2}H_2O$. — $K.Na.C_2H_2O_3 + 2\frac{1}{2}H_2O$. — $Ca_2(C_2H_2O_3)_2$. Fällt beim Verreiben des Ammoniaksalzes mit $CaCl_2$ nieder. Löslich in Essigsäure. — $Ca.C_2H_2O_3 + \frac{1}{2}H_2O$. — $Sr.C_2H_2O_3 + \frac{1}{2}H_2O$. — $Ba_2(C_2H_2O_3)_2 + 6H_2O$. — $Ba.C_2H_2O_3 + \frac{1}{2}H_2O$. — $Zn_2(C_2H_2O_3)_2$. — $Cd_2(C_2H_2O_3)_2 + 2H_2O$. — $Hg.C_2H_2O_3 + 3H_2O$. — $Sn_2(C_2H_2O_3)_2 + 5H_2O$. — $U.C_2H_2O_3 + 3H_2O$. — $Ni.C_2H_2O_3 + H_2O$. — $Co_2(C_2H_2O_3)_2 + 5H_2O$. Flockiger, grüner Niederschlag. — $Ag_2C_2H_2O_3 + 2\frac{1}{2}H_2O$. — $Ag.C_2H_2O_3 + \frac{1}{2}H_2O$.

I_2O_5 .

ure $CH(OH).CO_2H$. Vorkommen. Sehr verbreitet im Pflanzenreiche, besonders an Basen gebunden, so namentlich im Saft der nicht ganz reifen Vogelbeeren (etwas Citronen- und Weinsäure LIEBIG), in den Aepfeln, Kirschen, Berberis, Stengeln von Rheumarten; an Kalk gebunden: in den Beeren von Rhus (LIEBIG, Z. 1866, 221), im Hauslauch (Sempervivum tectorum), in den

Beim Behandeln von Asparagin oder Asparaginsäure mit salpetriger Säure (LIEBIG, A. 348). Aus Weinsäure und HJ (DESSAIGNES, A. 117, 134). — Darstellung. Gelbe Beeren. Der ausgepresste, aufgekochte und filtrirte Saft nicht ganz reifer Vogelbeeren (enthalten gar keine Aepfelsäure), wird einige Stunden lang mit einer nicht ganz hinreichenden Menge Kalkmilch gekocht, der Niederschlag dann in ein siedendes Gemisch von 1 Thl. Salpetersäure und 10 Thle. Wasser

eingetragen. Beim Erkalten krystallisirt Calcium-Monotartrat, das man aus Wasser umkrystallisirt. Man fällt es hierauf mit Bleizucker und zerlegt den Niederschlag mit Schwefelwasserstoff (LIEBIG, A. 38, 259). — Sehr geeignet zur Darstellung von Aepfelsäure sind die Beeren des Sauerdorns (*Berberis vulgaris*). Sie sind frei von Wein- und Citronensäure und halten 1,5% Aepfelsäure (LENSSEN, B. 3, 966); GRAEGER, (J. 1872, 796) fand sogar 5,92% Aepfelsäure. — RANDBACH empfiehlt, die Fruchtzapfen des Gerbersumachs (*Rhus coriaria*) mit Wasser auszuziehen und direkt mit Bleizucker zu fällen (Z. 1866, 221).

Krystallisirt schwer in büschelförmig vereinigten Nadeln. Spec. Gew. = 1,559 bei 4° (SCHRÖDER, B. 12, 1611). Zerfließlich. Sehr leicht löslich in Wasser und Weingeist. Dreht die Polarisationssebene des Lichtes nach rechts, in verdünnten Lösungen nach links. Die Salze drehen nach rechts und links. Für freie Aepfelsäure ist $[\alpha]_D = 5,891 - 0,0695q$ und für das Natriumsalz $Na_2C_4H_4O_6$ $[\alpha]_D = 15,202 - 0,3322q + 0,0008184q^2$, wo $q = \frac{g}{100}$ in 100 Thln. wässriger Lösung enthaltene Menge Substanz bedeutet (G. SCHNEIDER, B. 13, 620). Danach würde die wasserfreie Aepfelsäure rechts drehend sein. [BREMER, (Bl. 25, 6) beobachtete $[\alpha]_D = -3,3^\circ$ für die Säure aus Vogelbeersaft und $= +3,2^\circ$ für die Aepfelsäure aus (gewöhnlicher) Rechtsweinsäure]. — Aepfelsäure schmilzt bei 100° und verliert bei 140° bereits Wasser. Längere Zeit auf 120—130° gehalten, geht sie in Fumarsäure über (LIEBIG). Bei 175—180° destillirt Maleinsäure über, während etwas Fumarsäure im Rückstande bleibt. Bei raschem Erhitzen auf 200° destillirt wesentlich Maleinsäureanhydrid über (PELOUZE). Beim Kochen von Aepfelsäure mit wässriger Schwefelsäure bei 135° tritt Zersetzung in Aldehyd, CO und CO₂ ein (WEITH, B. 10, 1744). $C_4H_4O_6 = C_2H_4O + CO + CO_2 + H_2O$. Dasselbe erfolgt bei der Elektrolyse von Aepfelsäure oder äpfelsauren Alkalien (BOURGOIN, Bl. 9, 427). — Beim Erhitzen mit Wasser und einigen Tropfen von Schwefelsäure auf 160° bildet sich Fumarsäure (MARKOWNIKOW, A. 182, 351); beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure (1 Thl. H₂SO₄ auf 3 Thle. H₂O) bilden sich Fumarsäure, Ameisensäure, Aldehyd und CO₂ (ERLENMEYER). Wird von Kaliumdichromat zu Malonsäure oxydirt (DESSAIGNES, A. 107, 251). Beim Kochen mit Braunstein und Wasser entweicht Aldehyd (LIEBIG, A. 113, 14). Salpetersäure oxydirt zu Oxalsäure. Beim Erhitzen mit Kalihydrat werden Essigsäure und Oxalsäure gebildet. — Jodwasserstoff reducirt zu Bernsteinsäure (SCHMITT, A. 114, 106). Dieselbe Reduktion erfolgt bei der Gährung von äpfelsaurem Kalk mit faulem Käse (DESSAIGNES, A. 70, 102; J. 1850, 376) oder mit Bierhefe (LIEBIG, A. 70, 104). — Bei der durch Spaltpilze bewirkten Gährung des äpfelsauren Kalkes werden (auf 2 Mol.) Bernsteinsäure, (1 Mol.) Essigsäure und CO₂ erhalten, oder 1 Mol. Essigsäure, 2 Mol. Propionsäure und 4 Mol. CO₂ oder Buttersäure, CO₂ und Wasserstoff (FRITZ, B. 11, 1896; 12, 481). — Bei langem Kochen mit starker Salzsäure geht Aepfelsäure in Fumarsäure über (DESSAIGNES, J. 1856, 463). Mit HCl verbindet sich Aepfelsäure zu Brombernsteinsäure (KEKULÉ, A. 130, 21). — PCl₅ erzeugt Fumarsäurechlorid (PERKIN, DUPPA, A. 112, 24). — Natrium in eine alkoholische Lösung von Aepfelsäure eingetragen erzeugt Hydroäpfelsäure C₄H₆O₅ (?) (KÄMMERER, Z. 1866, 712).

Spec. Gew. der wässrigen Lösung bei 20° (gegen Wasser von 4°) von

| Aepfelsäure | | Aepfelsaurem Natrium | |
|--|------------|---|------------|
| Thle. Aepfelsäure in 100 Thln. Lösung | Spec. Gew. | Thle. Na ₂ C ₄ H ₄ O ₆ in 100 Thln. Lösung | Spec. Gew. |
| 70,125 | 1,3448 | 65,526 | 1,5367 |
| 59,987 | 1,2854 | 55,262 | 1,4209 |
| 46,467 | 1,2239 | 46,840 | 1,3473 |
| 36,660 | 1,1705 | 33,913 | 1,2449 |
| 29,062 | 1,1269 | 25,269 | 1,1775 |
| 16,649 | 1,0676 | 16,885 | 1,1143 |
| 8,402 | 1,0344 | 5,267 | 1,0334 |

(G. SCHNEIDER, B. 13. 620).

Reaktionen der Aepfelsäure. Freie Aepfelsäure giebt mit Bleizucker einen voluminösen Niederschlag, der in kochendem Wasser harzartig zusammenschmilzt und dabei etwas löst. — Eine concentrirte Lösung von äpfelsaurem Alkali giebt beim Kochen mit Chlorcalcium einen Niederschlag von Calciummalat. Bei Gegenwart von Salmiak entsteht der Niederschlag nicht, wohl aber auf Zusatz von 1—2 Mol. Alkohol.

Aepfelsäure verhindert die Fällung der schweren Metalloxyde durch Alkalien. Es entstehen nämlich lösliche Doppelsalze, in welchen das Alkali in's Carboxyl, das schwere Metall aber in das Hydroxyl eintritt (CORAY, WISLICENUS, B. 9, 342). 1 Mol. Aepfelsäure vermag $\frac{1}{2}$ Atom Kupfer in Lösung zu halten (HOFMEISTER, A. 189, 27). JUETTE, (Fr. 7, 44) hat hierauf eine volumetrische Bestimmung der Aepfelsäure (und Weinsäure) mit Eisenoxylösung und Ammoniak gegründet.

nnung der Aepfelsäure von Oxal-, Wein- und Citronensäure soll man nach (Fr. 14, 373) das Gemenge der Bleisalze mit verdünnter Essigsäure bei 50–70° wobei nur Bleimalat in Lösung geht. — BARFOED, (Fr. 7, 403) rath, die Lösung der neutralen Ammoniaksalze mit 7–8 Vol. Alkohol (97 %) zu versetzen, durch bloß äpfelsaures Ammoniak gelöst bleibt.

saure Salze: LIEBIG, A. 5, 141; 26, 135; HAGEN, A. 38, 257. — Die Salze (1–300°) in fumarsaure Salze über. Die sauren Salze krystallisiren leichter und weniger löslich.

$C_4H_4O_5$. Rhombische Säulen. (Krystallisation des Salzes: PASTEUR, J. 1853, 411; 100 Thle. Wasser von 15,7° lösen 32,15 Thle. Salz (PASTEUR, A. 82, 331). Unlöslich in Alkohol. — Verhalten in der Hitze s. S. 509. Das Salz der Rechtsäpfelsäure dreht das der Linksäpfelsäure = – 6,2°. (s. S. 614.) Sättigt man (natürliches) Calciumammoniak und fällt den Kalk genau mit Oxalsäure aus, so erhält man ein Ammoniumgleiches Drehungsvermögen = – 6,2° (BREMER, B. 13, 352; vergl. H. 25, 6). Malat verbindet sich mit Ammoniumbitartrat (PASTEUR). — $Mg.C_4H_4O_5 + 5H_2O$. 100° 4H₂O (LIEBIG, A. 5, 148). Wird aus der concentrirten Lösung durch absoluten Alkohol niedergeschlagen (H.). — $Ca.C_4H_4O_5$. Fällt beim Kochen einer mit Kalk neu-äpfelsäurelösung als ein körniges Pulver nieder. Fast unlöslich in kaltem und heißem Wasser, der mit Chlorcalcium versetzten Lösung des neutralen Ammoniaksalzes krystallisirt 2H₂O. — $Ca(C_4H_4O_5)_2 + 6H_2O$. Rhombische Oktaëder. Wird durch Lösen des Salzes in verdünnter Salpetersäure erhalten (H.). — $Sr.C_4H_4O_5 + 1H_2O$. Warzenförmig. — $H_4O_5 + H_2O$. Sehr leicht lösliche Schuppen. Fällt beim Kochen der Lösung des Ammoniumsalzes nieder. — $Zn.C_4H_4O_5 + 3H_2O$. Monokline Krystalle (HANDL, J. 1859, 289; — + 2H₂O. Krystalle, löslich in 23 Thln. kalten Wassers (BRACONNOT); — + 5H₂O bei 100°). Entsteht bei anhaltendem Kochen von Aepfelsäure mit überkohltem Ammoniumcarbonat. Gallerte, wird bei langem Kochen pulvrig (H.). — Aepfelsaures Ammonium zerfließlich (KUHLMANN, A. 126, 77). — $Pb.C_4H_4O_5 + 3H_2O$. Flockiger, bald werdender Niederschlag. Schmilzt beim Kochen mit Wasser. Wenig löslich in Wasser und daraus in Nadeln krystallisirend. — Aus einer ammoniakalischen Aepfelsäure fällt Bleizucker ein Salz $Pb_2.C_4H_4O_5$ (PASTEUR), das in kochendem Wasser schmilzt. Dasselbe ist offenbar identisch mit dem Salz $Pb_3(C_4H_4O_5)_2 + PbO + 2H_2O$, wenn von Bleiessig mit äpfelsaurem Ammoniak als ein amorpher Niederschlag ausfällt (L. 127, 177). Ist bei 150° wasserfrei. — Aepfelsaures Mangan bildet quadratische Krystalle (HANDL). — $Cu.C_4H_4O_5 + H_2O$. Amorph, dunkelgrün, in Wasser leicht löslich. — $Cu.C_4H_4O_5 + 2H_2O$. Blaue Krystalle (H.). — $Cu_2(C_4H_4O_5)_2 + 7H_2O$. Bildung von Kupfercarbonat mit überschüssiger Aepfelsäure fällt ein Salz mit 5H₂O als grünes Pulver.

Wird aber die Lösung bei höchstens 40° verdunstet, so krystallisirt das Salz mit 2H₂O. — $Ag_2.C_4H_4O_5$. Körniges Krystallpulver, löslich in kochendem Wasser unter

ester $(C_2H_5)_2.C_4H_4O_5$ (?). Bildung. Entsteht, neben Methyläpfelsäure, beim Einleiten von Salzsäuregas in eine Lösung von Aepfelsäure in Holzgeist (DESIDIR, A. 80, 302). Man sättigt mit Potasche und schüttelt mit Aether aus. — Methyläpfelsaures Calcium ist in Weingeist unlöslich.

saures Aethyl und Aethyläpfelsäure. Bildung und Verhalten wie bei den Methylverbindungen (DEMONDESIR). — Der Diäthylester $(C_2H_5)_2.C_4H_4O_5$ siedet bei 131° (bei 15 mm). — der Triäthylester $(C_2H_5)_3.C_4H_4O_5$ bei 118–120° (ANDREONI, B. 13, 1394).

äpfelsäure $C_5H_{11}.H.C_4H_4O_5$. Bildung. Gleiche Moleküle Aepfelsäure und Alkohol werden längere Zeit auf 120° erhitzt (BREUNLIN, A. 91, 323). — Weich, leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether.

$Ca.C_5H_{11}.C_4H_4O_5$. Nadeln. — $Ca(C_5H_{11}.C_4H_4O_5)_2 + H_2O$. Blättrige Krystalle. Schmilzt bei 100°. — $BaC_5H_{11}.C_4H_4O_5$ (?). — Das Bleisalz ist unlöslich und schmilzt unter heißem Wasser.

saurer Aepfelsäureester $(C_2H_5)_2.C_4H_4(NO_3)O_5$. Bildung. Aepfelsäureester in Gemische von rauchender Salpetersäure und conc. Schwefelsäure gelöst, mit Wasser gefällt (HENRY, B. 3, 532). — Dickes Oel. Spec. Gew. = 1,15.

saurer Aepfelsäureäthylester $C_{10}H_{19}O_6 = (C_2H_5)_2.C_4H_4(C_2H_5O)_2$. Bildung. Aepfelsäureester und Chloracetyl (WISLIZENUS, A. 129, 181). — Flüssig. Unlöslich in Wasser und darin unlöslich. Siedep.: 265,7° bei 720 mm (cor.). Zerfällt mit Kali in Essigsäure, Aepfelsäure und Alkohol.

Aepfelsäurechloralid $C_6H_5Cl_3O_5 = (CO_2H).CH_2.CH.O \begin{smallmatrix} \diagup \\ CO.O \end{smallmatrix} CH.CCl_3$. *Bildung.* Beim

Erhitzen von Chloral mit Aepfelsäure auf 120—130° (WALLACH, A. 193, 42). — Große Nadeln (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 139—140°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem. Wird von heißem Wasser in seine Componenten zerlegt. Ebenso — und schon in der Kälte — durch $CaCO_3$, $BaCO_3$.

Chlorid des Aepfelsäurechloralids $C_6H_5Cl_3O_4.Cl$. *Bildung.* Aus Aepfelsäurechloralid und PCl_5 . — Oel, siedet über 200° unter theilweiser Zersetzung. Regenerirt mit Wasser heftig Aepfelsäurechloralid. Mit Alkoholen entstehen Ester des Chloralids.

Methylester d. Aepfelsäurechloralids $C_7H_7Cl_3O_5 = (CH_3.CO_2).CH_2.CH.O \begin{smallmatrix} \diagup \\ CO_2 \end{smallmatrix} CH.CO_2$.

Bildung. Aus dem Chlorid und Holzgeist. — Nadeln. Schmelzp.: 85°.

Aethylester $C_8H_9Cl_3O_5$. Schuppen. Schmelzp.: 45—46°.

Aepfelsäureamid $C_4H_4O_3(NH_2)_2$ (?). *Bildung.* Beim Sättigen von Aepfelsäureester mit trockenem Ammoniakgas entsteht nach 24 Stunden Malaminsäureester $C_4H_4O_3(NH_2)OC_2H_5$ als eine strahlich krystallinische Masse. Löst man denselben in Alkohol und leitet NH_3 ein, so entsteht Malamid. Leichter erhält man Letzteres durch Einleiten von NH_3 in ein Gemenge von Aepfelsäureester und absolutem Alkohol und Stehenlassen in der Kälte. Malamid krystallisirt aus Wasser in rektangulären Prismen (PASTEUR, J. 1853, 411).

Inaktive Aepfelsäure. *Vorkommen.* An Kalk gebunden (GAROT, A. J. 1853, 41) in den Blättern der gemeinen Esche (*Fraxinus excelsior*) (GINTL, J. 1868, 800). — *Bildung.*

1. Aus inaktiver Asparaginsäure (S. 491) und salpetriger Säure (PASTEUR); aus Bromsteinsäure und Silberoxyd (KEKULÉ, A. 117, 126; 130, 24); beim Behandeln von β -Dichlorpropionsäureester mit (2 Mol.) Cyankalium und Kochen des Produktes mit Kali (WZAN, TANATAR, A. 174, 368); — beim Kochen von β -dibrompropionsaurem Kalium mit 2 Mol. KCN (dabei entsteht zugleich Maleinsäure) (TANATAR, B. 13, 160). — Die inaktive Aepfelsäure krystallisirt leichter als die aktive, ist nicht zerfließlich und in Wasser wenig löslich. Schmelzp.: 112—115° (KEKULÉ), 133° (PASTEUR). — Die Salze haben die gleiche Zusammensetzung und verhalten sich übereinstimmend; das Bleisalz schmilzt ebenfalls unter Wasser. Verschiedenheiten zeigen sich nur in der Krystallform (PASTEUR, A. 330 und J. 1853, 410).

$NH_4.C_4H_5O_5$. Krystallisirt, wasserfrei, in denselben Formen wie das Salz der aktiven Säure zeigt aber keine hemiëdrischen Flächen wie Letzteres. Außerdem krystallisirt es mit $1H_2O$ in monoklinen Krystallen. — Das saure Calciumsalz krystallisirt in derselben Form wie jenes der aktiven Säure, aber ohne hemiëdrische Flächen.

Die Aepfelsäure aus β -Dibrompropionsäure krystallisirt aus Wasser in kleinen Nadeln. Sie schmilzt bei 100° und entwickelt bei 160° Kohlensäure. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Das Calcium- und Baryumsalz sind krystallinisch und in Wasser leicht löslich. Das Bleisalz schmilzt nicht unter Wasser und löst sich nicht in überschüssigem Bleizucker (TANATAR).

2. Aus Fumarsäure. *Bildung.* Man erhitzt 1 Thl. Fumarsäure mit 4 Thl. Aetznatron und 40 Thln. Wasser 100 Stunden lang auf 100° (LOYDL, A. 192, 80). Fumarsäure wird mit viel Wasser auf 150° erhitzt (JUNGFLEISCH, Bl. 30, 147). — Harte Krystalle, krusten. Optisch-inaktiv. Weniger zerfließlich als die natürliche Säure. Schmelzp.: 132—136°. Zerfällt bei 200° in Wasser und Fumarsäure, ohne Maleinsäure zu bilden.

$Ca.C_4H_4O_5$. Wird zuweilen mit $1H_2O$ krystallisirt erhalten. Merklich löslich in kaltem und heißem Wasser. — Die Lösung des Calciumsalzes in verd. Salpetersäure giebt nur einen Syrup. Nur durch Zusatz freier Aepfelsäure zum neutralen Calciumsalz lässt sich ein saures Calciumsalz $Ca.C_4H_4O_5 + C_4H_6O_6 + H_2O$ gewinnen. — $Pb.C_4H_4O_5 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Pulvriger, amorpher Niederschlag, kaum löslich in Wasser; backt beim Kochen zusammen. — $Ag_2.C_4H_4O_5 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Amorpher Niederschlag. In heißem Wasser kaum löslich.

Wahrscheinlich entsteht dieselbe inaktive Aepfelsäure beim Zerlegen von Chloräthyltricarbonsäureäthylester mit Kalilauge (BISCHOFF, B. 13, 2163). $CH_2(CO_2.C_2H_5).CCl(CO_2.C_2H_5)_2 + 5KHO = K_2.C_4H_4O_5 + KCl + 3C_2H_5.OH + K_2CO_3$.

3. Aus Traubensäure. *Bildung.* Bei der Reduktion von Traubensäure mit Zinn wird inaktive Aepfelsäure erhalten (BREMER, Bl. 25, 6). Durch Krystallisation aus Cinchoninsalzes gelingt es die inaktive Aepfelsäure in Rechts- und Linksäpfelsäure zu spalten (BREMER, B. 13, 352).

Monobromäpfelsäure $C_4H_5BrO_5$. *Bildung.* Beim Kochen von dibrombernsteinsäurem Natrium entsteht saures bromäpfelsaures Natrium (KEKULÉ, A. Spl. 1, 3).

$Br_2O_5 + H_2O = Na.C_4H_4BrO_5 + NaBr$. Dieses Salz krystallisirt in Warzen oder löst sich sehr leicht in Wasser, wenig in Alkohol. Beim Kochen mit Kalk-
 ert es traubensaures Calcium. $Na.C_4H_4BrO_5 + CaO = Ca.C_4H_4O_5 + NaBr$.
 nalgam führt das Salz in Bernsteinsäure über, indem vielleicht zunächst Brom-
 e entsteht. $Na.C_4H_4BrO_5 + NaOH = Na_2.C_4H_4BrO_5 + 2H_2O$.

I_2BrO_5 . Amorphes Pulver, unlöslich in Wasser. Entsteht beim Fällen des sauren
 es mit Bleizucker. Kann aus heißer Bleizuckerlösung unkrystallisirt werden.

ipfelsäure $C_4H_4SO_4$. *Bildung*. Aus Brombernsteinsäure und (2. Mol.) KHS ,
 i concentrirter Lösung, bei 110° (Carius, A. 129, 6). — Undeutlich-krystallinische
 erfließlich. Bräunt sich bei 100° . Wird von verdünnter Salpetersäure zu
 teinsäure oxydirt.

I_2SO_4 (bei 80°). Flockiger Niederschlag. — Das Bleisalz wird aus neutralen Lösungen
 löst sich in Essigsäure. Schmilzt nicht unter Wasser. — $Ag_2.C_4H_4SO_4$. Voluminöser
 g. Schwärzt sich leicht.

pfelsäure $CH_3.C(OH)(CO_2H)_2$. *Bildung*. Bromisobernsteinsäure wird mit Silber-
 ide erwärmt (Schmöger, J. pr. [2] 14, 81; 19, 168). (Fittig, Org. Chem.
 8, 233). — Monokline (?) Krystalle, leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether.
 bei ungefähr 100° unter Zersetzung und zerfällt bei 160° in CO_2 und gewöhn-
 liche Säure.

I_2O_5 . Amorph, schmilzt nicht unter Wasser. — $Ag_2.A$. Nadeln.

yltartronsäure $CH_3.C(OH)(CO_2H)_2$. *Bildung*. Bei mehrstündigem Kochen
 echenden Aminsäure $CH_3.C(OH)(CO.NH_2)(CO_2H)$ mit Barythydrat (Böttiger,
 1). Müsste mit Isoäpfelsäure identisch sein.

bohrische Krystalle. Schmilzt unter starker Entwicklung von CO_2 bei 178° .
 im Kochen mit conc. Salzsäure in CO_2 und Gährungsmilchsäure. Die Salze
 en Metalle sind schwer löslich in Wasser.

$I_2O_5 + H_2O$ (bei 130°). Schweres Krystallpulver. Fällt erst beim Kochen des
 alzes mit Baryumacetat aus. — $ZnA + 2H_2O$. Krystallpulver. — $Ag_2.A + H_2O$.
 ver.

ssäure (Oxyäthylsuccinaminsäure) $C_4H_4NO_4 = CH_3.C(OH)(CO.NH_2).CO_2H$.

Beim Uebergießen von kaltgehaltenem Cyankalium mit Brenztraubensäure
 gen des gebildeten Productes mit conc. Salzsäure (Böttiger, B. 14, 88).
 $O_2H + CNH = CH_3.C(OH)CN(CO_2H)$ und $CH_3.C(OH)(CN)(CO_2H) + H_2O =$
 — Die gebildete Säure wird durch Aether ausgezogen.

— $Zn(C_4H_4NO_4)_2 + xH_2O$. Krystallpulver; sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich

rkolsäure $O \begin{matrix} \diagup CH_2.CO_2H \\ \diagdown CH_2.CO_2H \end{matrix}$. Zweibasisch-zweiatomige Säure — s. S. 419.

alsäure. *Bildung*. Das Silbersalz hatte sich aus dem Silberbade, bei einem
 hen, niedergeschlagen. Diesem Silberbade waren Bernsteinsäure, Weinsäure,
 ure und Milchzucker zugesetzt worden. Konnte nicht künstlich dargestellt
 id war daher wahrscheinlich schon in der käuflichen Citronensäure enthalten
 (R., A. 139, 257). — Monokline Krystalle. Schmelzp.: 149° . Zerfällt bei 160°
 und Pyroisomalsäure. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Nicht zerfließlich.
 Jodwasserstoffsäure (Siedep.: 126°) ist bei 150° ohne Wirkung. PCl_5 erzeugt
 d der Isosumarsäure.

$H_2O_3 + 2H_2O$. Strahlige Krystallmasse. Schmilzt bei 100° . — $K_2.C_4H_4O_5 + H_2O$.
 $O_5 + H_2O$. Wird durch Sättigen der Säure mit Kalk als amorpher, bei längerem
 it Wasser in Täfelchen krystallisirender, Niederschlag erhalten. Unlöslich in kaltem
 dem Wasser. — $Pb.C_4H_4O_5$. Durchaus amorpher Niederschlag, völlig unlöslich in
 l Essigsäure. — $Ag_2.C_4H_4O_5$. Warzenförmige Krusten.

ethylester $(C_2H_5)_2.C_4H_4O_5$ (?) wird aus dem Silbersalz und Jodäthyl als ein
 nicht destillirbares Oel erhalten. Beim Erhitzen mit Wasser auf 100° geht er
 lisomalsäure über, eine sehr zähe Masse.

marsäure $C_4H_4O_5$. *Bildung*. Aus Isomalsäure und PCl_5 entsteht das Chlorid
 , das man mit Wasser zerlegt. — Warzenförmige Krystallbündel. Die neutrale
 r Säure giebt mit Baryt- und Bleisalzen amorphe Niederschläge. Silbernitrat
 nicht gefällt, aber sehr leicht reducirt. — $Pb.C_4H_4O_5$. —

omalsäure $C_4H_4O_5$. *Bildung*. Bei der Destillation von Isomalsäure geht Pyro-
 anhydrid über. $2C_4H_4O_5 = C_4H_4O_5 + CO_2 + CO + 2H_2O$. — Die freie Säure

verflüchtigt sich mit den Wasserdämpfen. Sie giebt beim Neutralisiren mit Kalk ein für unlösliches, krystallinisches Kalksalz. Das Baryumsalz ist amorph und sehr schwer löslich. Das Silbersalz fällt kleisterähnlich aus und zersetzt sich beim Kochen, unter Reduktion. — $\text{Pb.C}_6\text{H}_6\text{O}_5$. Voluminöser Niederschlag, der bei längerem Erwärmen wenig krystallinisch wird.

5. **Acetoxylglykolsäure** $\text{CH}_2(\text{OH}).\text{CO}.\text{CH}(\text{OH}).\text{CO}_2\text{H}$. *Bildung.* Der Triäthylester $(\text{C}_2\text{H}_5)_3.\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_5$ entsteht beim Behandeln einer Lösung von Aethylglykolsäureester in Benzol mit Natrium (CONRAD, B. 11, 58, vrgl. GEUTHER, WACKENRODER, J. 1867, 454). $2\text{CH}_2(\text{OC}_2\text{H}_5).\text{CO}_2.\text{C}_2\text{H}_5 = \text{CH}_2(\text{OC}_2\text{H}_5).\text{CO}.\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5).\text{CO}_2.\text{C}_2\text{H}_5 + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Das unmittelbare Produkt der Reaktion ist eine Natriumverbindung, welche man mit einer dem angewandten Natrium äquivalenten Menge (50 procentiger) Essigsäure zerlegt.

Der Triäthylester $(\text{C}_2\text{H}_5)_3.\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_5$ ist flüssig. Siedep.: 245° . Giebt mit Eisenchlorid eine violette Färbung. Löst Natrium, giebt ein in Wasser unlösliches Baryumsalz und zersetzt sich beim Kochen mit Säuren unter Entwicklung von Kohlensäure. Alkalien spalten in Alkohol und (2 Mol.) äthylglykolsaures Salz.

3. Säuren $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_5$.

1. **Itamalsäure** $\text{CH}_2(\text{OH}).\text{CH}(\text{CO}_2\text{H}).\text{CH}_2.\text{CO}_2\text{H}$. *Bildung.* Beim Kochen von Itachlorbrenzweinsäure mit Wasser oder Alkalien (SWARTS, Z. 1867, 648); ebenso aus Itabrombrenzweinsäure (FITTIG, A. 188, 76). — *Darstellung.* Man kocht Itachlor- (oder -brom)brenzweinsäure mit überschüssigem Calciumcarbonat, neutralisirt mit Kalkmilch, kocht auf, filtrirt, verdampft und fällt mit Alkohol itamalsaures Calcium (S.). Kocht man Itabrombrenzweinsäure mit Kalk, so krystallisirt beim Verdunsten zunächst itakonsaures Calcium. Das Filtrat davon giebt mit Alkohol einen Niederschlag von itamalsurem Calcium (F.).

Zerfließliche, lange Nadeln. Schmelzp.: 64° (F.) Löslich in Alkohol und Aether. Zerfällt bei der trocknen Destillation in Wasser und Itakonsäure, resp. Citrakonsäureanhydrid. Beim Erhitzen mit Bromwasserstoffsäure wird Itabrombrenzweinsäure gebildet. Die Salze bleiben, beim Verdunsten in gelinder Wärme, syrupförmig zurück. Durch Kochen mit Wasser gehen sie in krystallinische Pulver über. — $\text{NH}_4.\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_5 + \text{C}_2\text{H}_5\text{O}$. Hexagonale Tafeln. — $\text{Na}_2.\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_5$. — $\text{Ca.C}_5\text{H}_8\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$ und $+ 3\text{H}_2\text{O}$. — $\text{Pb.C}_5\text{H}_8\text{O}_5$. Krystallwasserhaltiger Niederschlag. Aus kochenden Lösungen fällt das Salz wasserfrei aus. — $\text{Cu.C}_5\text{H}_8\text{O}_5$. — $2\text{Cu.C}_5\text{H}_8\text{O}_5 + \text{CuO}$. — $\text{Ag}_2.\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$. Ist kalt gefällt gallertartig. Aus kochenden Flüssigkeiten fällt das Salz wasserfrei und krystallinisch aus.

Aethylester. Flüssig, nicht unzersetzt flüchtig.

Chloritamalsäure $\text{C}_5\text{H}_7\text{ClO}_5$. *Bildung.* Beim Einleiten von Chlor in eine mit Soda übersättigte Lösung von Itakonsäure (MORAWSKI, J. pr. [2] 7, 158; vrgl. WILM, J. 141, 38; beim Verdunsten über Schwefelsäure einer mit Chlor gesättigten, wässrigen Lösung von Itakonsäure (SWARTS, J. 1873, 583). Die nach MORAWSKI dargestellte Lösung wird mit Salzsäure angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt.

Kleine Krystalle. Schmelzp.: 150° (S.) Sehr leicht löslich in Wasser. Die conc. Lösung giebt mit Baryumacetat keinen Niederschlag (Unterschied von Chlorcitramalsäure). Die Salze sind äußerst unbeständig und zersetzen sich schon beim Verdunsten bei gewöhnlicher Temperatur. — Das Calciumsalz zerfällt beim Kochen mit Wasser in Chlorcalcium und parakonsaures Calcium $\text{Ca}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_5)_2$, welches beim Kochen mit Aetzkalk in itaweinsaures Calcium $\text{Ca.C}_5\text{H}_6\text{O}_5$ übergeht. Wird Chloritamalsäure mit überschüssigem Baryt gekocht, so entsteht Oxyitakonsäure $\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_5$ (MORAWSKI, J. pr. [2] 11, 450).

2. **Citramalsäure** $\text{CH}_3.\text{CH}(\text{CO}_2\text{H}).\text{CH}(\text{OH}).\text{CO}_2\text{H}$. *Bildung.* Beim Behandeln einer wässrigen, 10procentigen Lösung von Chlorcitramalsäure mit Zink, zuletzt unter Zusatz von etwas Salzsäure. Man neutralisirt mit Ammoniak, verdünnt stark und fällt mit Bleizucker. Der Niederschlag von citramalsurem Blei wird mit H_2S zerlegt (CARLIS, J. 11, 160; MORAWSKI, J. 1878, 721). — Große Krystalle; Schmelzp.: 119° (M.). Zerfällt bei 110° in Wasser und Citrakonsäure. — Die neutralen Salze krystallisiren leicht, die sauren Salze sind meist amorph. — $\text{K}_2.\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_5$ (bei 100°). Rhombische Tafeln. Enthält Krystallwasser (C.). — $\text{Mg.C}_5\text{H}_8\text{O}_5$ (M.). — $\text{Ca.C}_5\text{H}_8\text{O}_5 + 2\text{H}_2\text{O}$. Fällt beim Vermischen concentrirter Lösungen des Ammoniaksalzes und CaCl_2 als flockiger Niederschlag aus. Beim Erhitzen verdünnter Lösungen beider Körper scheiden sich schwerlösliche Schuppen $\text{Ca.C}_5\text{H}_8\text{O}_5 + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ ab; — $\text{Ca}(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_5)_2 + 5\text{H}_2\text{O}$. Mikroskopische Nadeln (M.). — $\text{Ba.C}_5\text{H}_8\text{O}_5$. Sprödes Gummi; wird erst bei 200° wasserfrei; — $\text{Ba}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_5)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. Leicht lösliche Krusten (M.). — $\text{Zn.C}_5\text{H}_8\text{O}_5 + 2\text{H}_2\text{O}$. Mikroskopische Krystalle. Verliert alles Wasser erst bei 200° (M.). — $\text{Pb.C}_5\text{H}_8\text{O}_5 + 3\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Krusten. — $\text{Pb.C}_5\text{H}_8\text{O}_5.\text{PbO} + 3\text{H}_2\text{O}$. Wird aus citramalsurem Ammoniak durch Bleiessig als dichter

allinisch werdender Niederschlag gefällt. — $Ag_2C_5H_7O_5$. Sehr beständige, mikronadeln. Verpufft beim Erhitzen (M.).

citramalsäure $C_5H_7ClO_5$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von unterchloriger citrakonsäure Salze (CARUS, *J.* 126, 204). Beim Erwärmen einer wässrigen in Citradichlorbrenzweinsäure $C_5H_5Cl_2O_4$ (GOTTLIEB, *Lf.* 160, 101; vgl. *J.* 1873, 582) oder von Mesadichlorbrenzweinsäure (MORAWSKI, *J. pr.* [2] 11, 143) *Darstellung.* Man leitet Chlor in eine mäßig verdünnte Lösung von citrakonsäurem bis eine Trübung eintritt. Man fällt mit Baryumacetat, wäscht den Niederschlag mit Wasser, übergießt ihn mit conc. Salzsäure und verdunstet im Wasserbade zur Trockne. Der Rückstand wird mit Aether extrahiert. Oder: Man trocknet und pulvert das Salz, übergießt es mit 90procentigem Alkohol und leitet Salzsäuregas ein. Das $BaCl_2$ fällt und das Filtrat in mäßiger Wärme eingedampft (GOTTLIEB).

weiße Krystalle. Schmelzp.: 100° , erstarrt glasig. — Geht beim Erhitzen mit Wasser auf $110-120^\circ$ in Citraweinsäure $C_5H_7O_5$ über. Daneben tritt Spaltung in Aceton ein. $C_5H_7ClO_5 + 2CO_2 + C_2H_5O + HCl$. Chloreitramalsäures Baryum kochen mit Wasser citraweinsäures Baryum und $BaCl_2$, neben CO_2 und Aceton. in Chloreitramalsäure mit überschüssigem Baryt, so entsteht citraweinsäures citrakonsäures Baryum (MORAWSKI, *J. pr.* [2] 10, 68).

Salze: GOTTLIEB. — $Ba.C_5H_7ClO_5 + 4H_2O$. Mikroskopische, monokline Tafeln. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem, aber nicht ohne Zersetzung. Verliert über 100° oder bei $30-40^\circ$ $2H_2O$. — $Pb.C_5H_7ClO_5 + 4H_2O$. Scheidet sich aus verdünnter der Säure oder des Kaliumsalzes und Bleizucker in nadelförmigen oder schuppigen aus. Verliert leicht $2H_2O$. — $Ag_2.C_5H_7ClO_5$. Kleine Krystalle; scheidet schon bei 10° arme Chlorsilber ab.

hydrochloroxycitrakonsäure $C_5H_7ClO_5$. *Bildung.* Oxycitrakonsäure verbindet sich mit rauchender Salzsäure bei $110-120^\circ$ (MORAWSKI, *J. pr.* [2] 11, 143). Rhomben oder Blättchen. Krystallisiert besonders schön aus rauchender Salzsäure. In Wasser leicht löslich. Schmilzt unter Zersetzung bei $160-162^\circ$. Zerfällt in höherer Temperatur, zum größten Theile, in HCl , CO_2 , CO , und Propionsäure. $C_5H_7ClO_5 + CO_2 + C_2H_5O$. Wird durch Natriumamalgam in Citramalsäure umgewandelt.

Die Salze sind äußerst unbeständig, da die Säure durch Basen leicht in ihre Bestandtheile HCl und Oxycitrakonsäure gespalten wird. Eine mit Baryt überführte Lösung von Hydrochloroxycitrakonsäure scheidet schon beim Stehen in der Lösung Krystalle von oxycitrakonsäurem Baryum aus. Rasch erfolgt dies beim Kochen. Man erhält jedoch eine neutrale Lösung des Baryumsalzes mit Wasser, so wird, neben oxycitrakonsäurem Salz, auch Baryumcarbonat gebildet.



brenzweinsäure, α -Methyloxybernsteinsäure $CH_3.CO.OH.CO.H$. *Bildung.* Glycerin wird 3 Tage lang mit dem halben Gewichte wasserfreier Blausäure auf 100° erhitzt und der Rückstand mit Salzsäure behandelt. Aether zieht dann Oxybrenzweinsäure aus. $1. CH_3.CO.CO_2.C_2H_5 \rightarrow HCN + CH_3.CO.OH.CN.CO_2.C_2H_5 + H_2O$. $2. CH_3.CO.CO_2.C_2H_5 + 3H_2O + HCl \rightarrow C_5H_7O_5 + C_2H_5OH + NH_4Cl$ (DEMARÇAY, *Ann.* 27, 185, 86, 37, 61).

Salze: α erstarrt, beim Stehen im Vacuum über Schwefelsäure, zu feinen Nadeln. Schmelzp.: 108° (M.). Sehr zerfließlich. Löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether. Beim Erhitzen auf 200° wesentlich in Wasser und Citrakonsäureanhydrid $C_5H_4O_4$ zerfallend. Alkohole (Isopropylalkohol?) und Gase (CO , CO_2) gebildet. Liefert beim Kochen mit Baryt CO_2 und Oxyisobuttersäure (?) D.). Nach MORRIS zersetzt sich das Baryum Salz nicht beim Kochen mit Wasser.

Calciumsalz ist äußerst löslich in Wasser. $Ba.C_5H_7O_5 + 2H_2O$ Glasige, zerfließliche Masse (M.). — Eine neutrale Lösung der Säure wird nicht durch Bleizucker, wohl durch Bleiessig, völlig ausgefällt. — $Ag_2.C_5H_7O_5$. Voluminöser Niederschlag, löst sich in Wasser und krystallisiert daraus in Tafeln (M.).

pyroglutarsäure $CO.H.CO.OH.CO.H.CO.H$. *Bildung.* Aus Glutaminsäure und salpetriger Säure (RIETHAUSEN, *J. pr.* 103, 239). *Darstellung.* Man verdünnt eine verdünnte Lösung von salzsaurem Glutaminsäure mit Kaliumnitrit. Die ausgeschiedene salpetrige Säure bringt man durch Einleiten von salpetriger Säure in Lösung. Man verdunstet im Wasserbade und schüttelt mit Aether aus (MARKOWSKOW, *J.* 182, 348). Kleine Krystalle, Schmelzp.: $72-73^\circ$. Geht bei 190° in ein Anhydrid über. Wird von HJ bei 120° zu Brenzweinsäure reducirt (DITMAR, *J. pr.* [2] 5, 338).

Salze: $H_2O_2 + 4H_2O$. Mikroskopische, rhombische Tafeln. Schwer löslich in kaltem Wasser. $Ca.C_5H_4O_4 + 1/2 H_2O$. Flockiger Niederschlag, erhalten durch Fallen der

wässrigen Lösung mit Alkohol (R.). — $\text{Zn.C}_5\text{H}_8\text{O}_5 + 3\text{H}_2\text{O}$. Warzen. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $\text{Pb.C}_5\text{H}_8\text{O}_5 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Warzen. Sehr schwer löslich in Wasser (R.). — $\text{Ag}_2\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_5 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Käsiger Niederschlag (R.).

5. **β -Oxyglutarsäure** $\text{CH}(\text{OH})\begin{matrix} \diagup \text{CH}_2\text{CO}_2\text{H} \\ \diagdown \text{CH}_2\text{CO}_2\text{H} \end{matrix}$. *Bildung.* Es ist gegenwärtig nur das Methoxyderivat $\text{CH}(\text{OCH}_3)(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H})_2$ dieser Säure bekannt. Dasselbe entsteht bei der Oxydation von Diallylcarbinolmethyläther mit KMnO_4 . $(\text{CH}_2\text{:CH.CH}_2)_2\text{CH.OCH}_3 + 100 = (\text{CO}_2\text{H.CH}_2)_2\text{CH.OCH}_3 + 2\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ (RIABININ, *J. pr.* [2] 23, 274; *Ж.* 11, 398).

Darstellung. Man lässt ein Gemenge von 16 g Diallylcarbinolmethyläther, 134 g KMnO_4 und 2680 ccm Wasser 24 Stunden kalt stehen, filtriert dann, concentriert das Filtrat und übersättigt es mit H_2SO_4 . Die freien Säuren werden in Aether aufgenommen und hierauf an Kalk gebunden, wobei etwas Calciumoxalat ungelöst zurückbleibt.

Die freie Säure bildet einen Syrup, der nur bei langem Stehen im Exsiccator theilweise erstarrt. — $\text{Ca.C}_5\text{H}_8\text{O}_5$ (bei 100°). — BaA. (bei 100°) Kugelförmige Krystallaggregate. — $\text{Ag}_2\text{A.}$ Kurze, dünne Prismen.

6. **Oxypyroweinsäure** $\text{CH}_2(\text{CO}_2\text{H}).\text{CH}(\text{OH}).\text{CH}_2(\text{CO}_2\text{H})$. *Bildung.* Dichlorhydrin $\text{CH}_2\text{Cl.CH}(\text{OH}).\text{CH}_2\text{Cl}$ wird mit Cyankalium und etwas Alkohol 24 Stunden lang auf 100° erhitzt und das Produkt mit Kali gekocht (SIMPSON, *A.* 133, 74). — Krystall. Schmilzt bei ungefähr 135° . Löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Wird nicht durch Kalkwasser gefällt. — $\text{Ag}_2\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_5$, etwas löslich in Wasser. Zersetzt sich bei 100° . —

Aethylester $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_5$. *Darstellung.* Aus der Säure mit Alkohol und Schwefelsäure. — Flüssig. Siedet nicht unzersetzt bei $295\text{--}300^\circ$.

Ist bei der Bildung von SIMPSON's Oxypyroweinsäure und der β -Oxyglutarsäure keine molekulare Umwandlung erfolgt, so müssten beide Säuren identisch sein.

7. **Aethyltartronsäure** $\text{C}_2\text{H}_5\text{C}(\text{OH})(\text{CO}_2\text{H})_2$. *Bildung.* Beim Verseifen von Chlorisobrenzweinsäure-Ester $\text{C}_5\text{H}_5\text{ClO}_4(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ mit Barytwasser (CONRAD, *B.* 14, 618). — Krystallinisch erstarrender Syrup. Schmelzp.: 98° . Zerfällt bei 180° in CO_2 und α -Oxybuttersäure. — Das Baryumsalz ist in Wasser leicht löslich.

8. **Säure** $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_5$. *Bildung.* Beim Schmelzen von Sulfobrenzweinsäure (S. 617) mit Kali (WIELAND, *A.* 157, 41). — Kleine harte Krystalle, sehr leicht löslich in kaltem Wasser, schwer in Alkohol und Aether. Das Baryumsalz ist leicht löslich in kaltem Wasser. — $\text{Ag}_2\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$. Zersetzt sich bei 100° . — WIELAND hält die Säure für identisch mit SIMPSON's Oxypyroweinsäure. — Vielleicht ist sie Itamaläure.

9. **Säure** $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_5$. *Bildung.* Beim Kochen von Bromcyanbuttersäure $\text{C}_4\text{H}_5\text{Br}(\text{CN})$ (S. S. 284) mit Kali (PETRIEW, EGHIS, *Ж.* 7, 143). — Flüssig. Die Salze sind amorph.

Das Calciumsalz ist in Wasser leicht löslich. Das Bleisalz ist unlöslich. — $\text{Ag}_2\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_5$ flockiger Niederschlag, in Wasser reichlich löslich.

4. Säuren $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$.

1. **Adipomalsäure.** *Bildung.* Beim Kochen von Bromadipinsäure mit Kali (GAY-LUSSAC, *Bl.* 14, 8). — Zähle Masse, wird allmählich krystallinisch.

$\text{Pb.C}_6\text{H}_8\text{O}_5 + 5\text{H}_2\text{O}$. Niederschlag. Schmilzt unter kochendem Wasser. Krystallisiert in heißer Bleizuckerlösung in Schuppen. Verliert in gelinder Wärme $2\text{H}_2\text{O}$.

2. **Paradipimalsäure.** *Bildung.* Hydrakrylsaures Natrium zerfällt bei 250° in Wasser, Natriumakrylat und paradipimalsaures Natrium. $3\text{Na.C}_3\text{H}_3\text{O}_2 = \text{Na.C}_3\text{H}_3\text{O}_2 + \text{Na}_2\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_5 + 2\text{H}_2\text{O}$. Auch beim Behandeln von β -Jodpropionsäure mit Silberoxyd entsteht etwas Paradipimalsäure (WISLICENUS, *A.* 174, 285). — *Darstellung.* Das bei 250° erhitzte Natriumhydrakrylat wird in wenig Wasser gelöst und die Lösung mit dem gleichen Vol. absol. Alkohols gefällt. Hierdurch fällt paradipimalsaures Natrium als ein Syrup nieder, während Natriumakrylat in Lösung bleibt. — Syrup, wird im Vacuum steif und gummiartig. Zerfließt rasch an feuchter Luft. Wird von Jodwasserstoffsäure, im Rohr, zu Paradipimalsäure $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$ reducirt. Paradipimalsaure Salze gehen beim Erhitzen auf $200\text{--}250^\circ$ in Diakrylate $\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4$ über, welche an feuchter Luft begierig Wasser aufnehmen und wieder paradipimalsaure Salze erzeugen.

$\text{Na}_2\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$ (im Vacuum). Wird aus wässriger Lösung durch Alkohol syrupförmig gefällt. Wird mit absol. Alkohol in Berührung pulverig. Zerfließt an feuchter Luft. Gibt mit BaCl_2 , MgSO_4 und den Salzen schwerer Metalle Niederschläge. — $\text{Ba.C}_6\text{H}_8\text{O}_5$. Klebriger Niederschlag, der bald erhärtet. In Wasser völlig unlöslich. — $\text{Pb.C}_6\text{H}_8\text{O}_5$ (bei 110°). Fleckiger Niederschlag. Schmilzt nicht unter Wasser. — $\text{Cu.C}_6\text{H}_8\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$ (über Schwefelsäure trocknet). Blaugrün.



adipinsäure $CH_3\dot{C}(OH).CH(CH_3).CO_2H$. *Bildung.* Beim Kochen des Adduktes von HCN an Methylacetessigester $(CH_3.CO.CH(CH_3).CO_2.C_2H_5)$ mit Salzsäure (B. 12, 769). — Die freie Säure geht schon beim Stehen über Schwefel in Theil, in Anhydrid über. — $Na_2\dot{A}$. — $Ag_2\dot{A}$.

methoxyglutarsäure $CH_3.C(OH)(CH_3.CO_2H)_2$. *Bildung.* Bei der Oxydation von diallylcarbinol mit $KMnO_4$ (SOROKIN, *J. pr.* [2] 23, 276; *Ж.* 11, 388). $C_8H_{14}O + O_2 = -2CO_2 + 2H_2O$. — *Darstellung.* Man gießt allmählich und unter Abkühlen 1 Thl. Methylcarbinol in eine (4procentige) Lösung von 5 Thln. $KMnO_4$, verdunstet die filtrirte Flüssigkeit zur Krystallisation und säuert mit H_2SO_4 an. Die freien Säuren werden in Aether gelöst, der Aether verdunstet und der Rückstand an Bleioxyd gebunden. Hierbei bleiben zwei Säuren und eine andere krystallisirte Säure (Bernsteinsäure?) ungelöst, während Methoxyglutarsäure in Lösung geht. — Syrup. Kräftige, zweibasische Säure. Die Salze sind meist

H_2O_3 (bei 110°). Amorph, unlöslich in Alkohol. — $Zn\dot{A}$. Verhält sich ganz wie Bernsteinsalz. — $Cu\dot{A} + Cu(OH)_2 + H_2O$. Scheidet sich beim Verdunsten der Lösung des Salzes in kleinen Blättchen ab. — $Ag_2\dot{A}$. Gelblicher Niederschlag, zersetzt sich beim Erwärmen mit Wasser, ein Theil des Salzes scheidet sich aber beim Erkalten wieder aus.



isobutyloxymalonsäure $(CH_3)_2CH.CH_2.C(OH)(CO_2H)_2$. *Bildung.* Beim Veresteren von Isobutylchloromalonat durch Kalilauge. $C_4H_9.CCl(CO_2.C_2H_5)_2 + 3H_2O = 2C_4H_9.C(OH)(CO_2H)_2 + 2C_2H_6O + HCl$ (CONRAD, BISCHOFF, B. 13, 600; CONRAD, B. 14, 100). — Zerfällt bei 180° in CO_2 und α -Isobutylglykolsäure $C_4H_8O_3$. — Das Calciumsalz ist schwer löslich.

terebinsäure — s. S. 506.



isobromomalsäure. *Bildung.* Aus Bromkorksäure und Kali (GAL, GAY-LUSSAC, 52). — Amorph. Die Salze krystallisiren schlecht.

isobutyllaktinsäure $O[C(CH_3)_2.CO_2H]_2$. *Bildung.* Entsteht, neben viel Oxyisobuttersäure, beim Behandeln von Chlorisobuttersäure mit Alkalien. $2C_4H_7ClO_2 + H_2O = C_8H_{12}O_5 + 2HCl$ (BALBIANO, J. 1878, 704). — Amorph, leimartig. In Wasser leicht löslich, schwer in Alkohol, unlöslich in Aether.

$C_8H_{12}O_5$. Glasig, zerfließlich. — $Pb.C_8H_{12}O_5$ (bei 100°). Gelatinöser Niederschlag. — Calciumsalz ist ein gelatinöser, weißer Niederschlag.

isobromkorksäure. *Bildung.* Durch Erhitzen von Brombuttersäureäthylester mit kohlensaurem Kali (HELL und MÜHLHÄUSER (B. 13, 477) die Ester zweier isomerer (α und β) Bromkorksäuren. Als sie diese Ester durch Erhitzen mit bromhaltiger Bromwasserstoffsäure und dann das Produkt mit Alkalien behandelten, resultirte eine Oxyisobromkorksäure. Dieselbe bildete eine gelbe honigartige Masse und ging durch Erhitzen mit Salzsäure auf 160° in β -Isokorksäure über.

$C_8H_{12}O_5$. Amorpher Niederschlag, ziemlich löslich in Wasser.

isoterpenylsäure — s. S. 506.

XLIV. Säuren $C_nH_{2n-4}O_5$.



maleinsäure. *Bildung.* Beim Schütteln von brommaleinsäurem Kalium mit Wasser in der Kälte. $2K_2.C_4HBrO_4 + Ag_2O + H_2O = 2AgBr + 2K_2.C_4H_2O_5$. Man fällt das Salz mit Bleizucker, zerlegt den Niederschlag mit H_2S , verdunstet im Wasserbade und entfernt den Rückstand mit Aether aus (BOURGOIS, B. 19, 482). — Lange Nadeln (aus Wasser). Sehr leicht löslich in Wasser. Das Bleisalz ist amorph und kaum löslich in Wasser.

$C_4H_4O_5$. Niederschlag, zersetzt sich beim Kochen mit Wasser.

2. Säuren $C_5H_6O_5$.

1. **Oxytakonsäure** $CH(OH):C(CO_2H).CH_2.CO_2H$ (?). *Bildung.* Beim Kochen von Akonsäure $C_5H_4O_4$ mit überschüssigem Baryt, neben CO_2 , Ameisensäure und Bernsteinsäure (MEILLY, A. 171, 166). Der beim Kochen gebildete unlösliche Niederschlag wird filtrirt, einige Male mit Wasser ausgekocht, dann mit verd. Schwefelsäure zerlegt, die Lösung genau mit Baryt neutralisirt und mit Aether ausgeschüttelt. Man reinigt die Säure durch Lösen in viel Wasser und Füllen mit Barytwasser. — Chloritamalsäure $C_5H_7ClO_5$ zerfällt beim Kochen mit überschüssigem Baryt in $BaCl_2$ und oxytakonsaures Baryum (MORAWSKI, J. pr. [2] 11, 450).

Oelig. Zerfällt bei anhaltendem Kochen mit Baryt in Ameisensäure und Bernsteinsäure.

$Ba.C_5H_4O_5$ (bei 160°). Flockiger Niederschlag. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser. — $Ag_2.C_5H_4O_5$. Flocken.

2. **Oxycitrakonsäure.** *Bildung.* Beim Kochen von Chlorcitramalsäure mit überschüssigem Baryt, neben Citraweinsäure (MORAWSKI, J. pr. [2] 10, 68); beim Kochen von Citra- oder Mesadichlor- (oder Dibrom-)brenzweinsäure mit Baryt (MORAWSKI, J. pr. [2] 11, 430). — *Darstellung.* Man löst Chlorcitramalsäure in kochendem Wasser und kocht mit Baryt, so lange sich Kohlensäure bildet. Beim Erkalten krystallisirt oxycitrakonsaures Baryum; man zerlegt das Baryumsalz mit Salzsäure und schüttelt mit Aether aus.

Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether. Wird bei 120 – 130° wach dabei in das Anhydrid der Citraweinsäure übergehend. Mit Wasser auf 110 – 120° erhitzt, entsteht Citraweinsäure. Wird von Brom oder Natriumamalgam nicht angegriffen. Verbindet sich direkt mit rauchender Salzsäure. Wird von Jodwasserstoff bei 100 – 110° zu Citramalsäure reducirt. Oxycitrakonsaures Baryum oder Blei gehen beim Erhitzen mit Wasser auf 120° in citraweinsaure Salze über, unter gleichzeitiger Bildung von Carbonaten.

$(NH_4)_2.C_5H_4O_5$. Dickflüssig, erstarrt über Schwefelsäure zu Nadeln; — $NH_4.C_5H_4O_5$. Mikroskopische Prismen. — $K.C_5H_5O_5$. Mikroskopische Prismen. — $Sr.C_5H_4O_5 + 4H_2O$. Feine Nadeln. — $Ba.C_5H_4O_5 + 4H_2O$. Nadeln, kaum löslich in kaltem Wasser, reichlich in heißem. — $Pb.C_5H_4O_5 + 4\frac{1}{2}H_2O$. Feine Nadeln. Sehr schwer löslich in Wasser, in kochendem weniger als in kaltem. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser, $PbCO_3$ und citraweinsaurem Blei bildend. Verliert über Schwefelsäure $4H_2O$. — Neutrale Lösungen von Chlorcitramalsäure geben mit Eisenchlorid einen röthlich-braunen Niederschlag, der sich beim Kochen zersetzt unter Bildung von CO_2 und Eisenoxydulsalz.

3. **Oxyparakonsäure.** *Bildung.* Neutrales chloritamalsaures Calcium zerfällt bei längerem Kochen mit Wasser in $CaCl_2$, itaweinsaures und oxyparakonsaures Calcium (MORAWSKI, J. pr. [2] 11, 450). Man filtrirt den gebildeten Niederschlag ab und zieht demselben durch kochendes Wasser das oxyparakonsaure Salz. — Dickflüssig. Die Lösung des Calciumsalzes giebt mit Baryum-, Blei-, Kupfer- und Silbersalzen keine Niederschläge. Das Calciumsalz geht beim Kochen mit Aetzkalk in itaweinsaures Salz über. $Ca(C_5H_5O_5)_2 + Ca(OH)_2 = 2Ca.C_5H_6O_6$. — Einbasische Säure.

$Ca.(C_5H_5O_5)_2 + 2H_2O$. Rhomboëdrische Krystalle. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser.

4. **Acetylmalonsäure** $(C_2H_3O).CH(CO_2H)_2$. *Bildung.* Acetylmalonsäure-Aethylester $(C_2H_5)_2.C_3H_4O_5$ entsteht bei der Einwirkung von Chlorameisensäureester auf Natriumacetessigester (EHRlich, B. 7, 892). — Der Aethylester ist flüssig. Siedep.: 238 – 240° . Sp. Gew. = 1,080 bei 23° .

3. Säuren $C_6H_6O_5$.

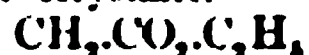
1. **Oxyhydromukonsäure** *Bildung.* Bromhydromukonsäure $C_6H_7BrO_4$ wird beim Behandeln mit Silberoxyd sofort in Oxyhydromukonsäure übergeführt (LIMPRICHT, A. 165, 205). — Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether. Schmilzt nicht bei 220° . Eine neutrale Lösung der Säure giebt nur mit Blei- oder Silbersalzen eine Fällung.

$Ba.C_6H_6O_5 + 2H_2O$. Wird aus der wässrigen Lösung durch Alkohol pulvrig gefällt.

2. **Hydrokomensäure** (?). *Bildung.* Aus Komensäure $C_6H_4O_5$ oder Bromkomensäure und Natriumamalgam (KORFF, A. 138, 195). — Syrup, wird aus der wässrigen Lösung durch Alkohol in zerfließlichen Flocken gefällt. Giebt mit Eisenchlorid keine Färbung.

$Ag_2.C_6H_6O_5$. Amorpher Niederschlag, löslich in Wasser. Beim Erhitzen seiner ammoniakalischen Lösung bildet sich ein Silberspiegel.

terechrysinsäure, Bildung. Bei der Oxydation von Terpentinöl mit Salpetersäure (JAILLOT, A. 64, 376). — *Darstellung.* Man vermischt Terpentinöl mit einem grossen Ueberschuss von Salpetersäure (gleiche Vol. concentrirte Säure und Wasser) und kocht, bis keine Dämpfe entweichen. Die saure Flüssigkeit wird vom ausgeschiedenen Harze abgegossen, kocht und mit Wasser versetzt, wodurch Harz, Terephtalsäure und Terebenzin ausfallen. Die hiervon abgeessene Mutterlauge wird zum Syrup eingedampft, dann mit Wasser verdünnt und mit Baryumcarbonat neutralisirt. Hierdurch werden Terephtalsäure und Terechrysinsäure völlig abgeschieden. Die Barytlösung fällt man mit Bleizucker. Der Niederschlag ist terechrysinsäures Blei. — Die aus den Lösungen abgeschiedenen Harze geben an Alkohol Terechrysinsäure ab unter Hinterlassung von Terephtalsäure. — Orangeroth, unkrySTALLINISCH. In Verhältniss in Wasser, Alkohol, Aether löslich. Nicht flüchtig. Die Salze sind ebenfalls orangeroth, in Wasser grösstentheils löslich. Der Aethylester ist eine tief orangeroth, klebrige Flüssigkeit. — $Ph.C_6H_4O_5$. Mikroskopische Krystalle.



äthylbernsteinsäure-Aethylester $C_{10}H_{16}O_5 = C_2H_5O.CH.CO_2.C_6H_5$. *Bildung.* Einwirkung von Chloroessigester auf Natriumacetessigester. $C_2H_5O.CH.Na.CO_2.C_6H_5 + Cl.CO_2.C_6H_5 = NaCl + (C_2H_5O)_2.C_6H_5O_5$ (CONRAD, A. 188, 218). — Flüssig. Siedep.: 254—256°. Spec. Gew. = 1,079 bei 21°, gegen Wasser von 17,5°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol u. s. w. Färbt sich nicht mit Eisenchlorid. Zerfällt durch alkoholische Kalilösung in Alkohol, Essigsäure und Bernsteinsäure. Beim Kochen mit Barytwasser tritt Spaltung in Alkohol, CO_2 und β -Acetopropionsäure ein, wenig Essigsäure und Bernsteinsäure. $(C_2H_5O)_2.C_6H_5O_5 + 2H_2O = 2C_2H_5.OH + C_6H_5.CH_2.CO_2.H + CO_2$.

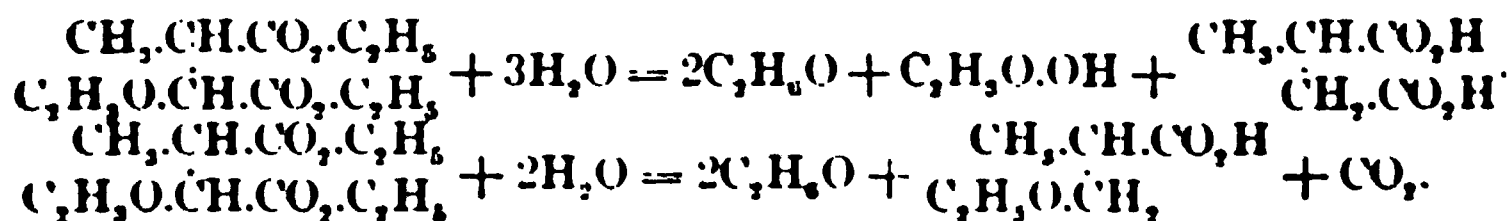
in $C_7H_{10}O_5$.

hydrofuronsäure. *Bildung.* Aus Furonsäure $C_5H_4O_3$ und Natriumamalgam (B. 10, 697) oder beim Erhitzen derselben mit Jodwasserstoff und rothem Eisen auf 160° (B. 10, 1359). — Nadeln. Schmelzp.: 112°. — $Ag.C_5H_4O_3$. In heissem Wasser leicht unbedeutend löslich.

äthylglutarsäure-Aethylester $(C_2H_5O).CH \begin{matrix} < CH_2.CH_2.CO_2.C_6H_5 \\ < CO_2.C_6H_5 \end{matrix}$. *Bildung.* Aus Acetessigester und β -Jodpropionsäureester (WISLIZENUS, LIMPACH, A. 192, 128). — Siedep.: 271—272°; spec. Gew. = 1,0505 bei 14,5° (gegen Wasser von 17,5°). Zerfällt mit conc. alkoholischem Kali in Essigsäure und Glutarsäure $C_5H_8O_5$.

äthylacetbernsteinsäureester $\begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5O \end{matrix} \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} C \begin{matrix} \diagdown \\ \diagup \end{matrix} \begin{matrix} CH_2.CO_2.C_6H_5 \\ CO_2.C_6H_5 \end{matrix}$. *Bildung.* Aus Acetessigester, Natrium und Jodmethyl (KRENNER, A. 192, 135). — Siedep.: 263°; spec. Gew. = 1,067. Zerfällt mit conc. alkoholischem Kali in (Alkohol), Essigsäure und Bernsteinsäure und mit Barytwasser oder Salzsäure in CO_2 und β -Acetobuttersäure (FR. A. 206, 331).

äthylacetbernsteinsäureester $(C_2H_5)_2.C_6H_5O_5 = C_2H_5O.CH.CO_2.C_6H_5$. *Bildung.* Durch Einwirkung von Natrium in mit Benzol verdünntem Acetessigester und fügt eine äquivalente Menge Brompropionsäureester hinzu (CONRAD, A. 188, 226). — Flüssig. Siedep.: 257—258°. Spec. Gew. = 1,061 bei 27° (gegen Wasser von 17,5°) (HARDTMUTH, A. 192, 142). Wird mit concentrirter Kalilauge in Alkohol, Brenzweinsäure, Essigsäure, CO_2 und β -Acetobuttersäure zerlegt.



in $C_7H_{10}O_5$.

äthylacetbernsteinsäureester $(C_2H_5)_2.C_6H_5O_5 = \begin{matrix} CH_3.CO_2.C_6H_5 \\ C_2H_5O.CH(C_2H_5).CO_2.C_6H_5 \end{matrix}$. *Bildung.* Durch successives Behandeln von Acetbernsteinsäureester mit Natrium und Jodmethyl (HUGGENBERG, A. 192, 146). — Siedep.: 263—265°. Wird von Natrium bei gewöhnlicher Temperatur nicht angegriffen. Zerfällt beim Kochen mit conc. alkoholischem Kali in Bernsteinsäure $C_6H_8O_5$, Essigsäure und Alkohol.

2. **β -Aethylacetbernsteinsäureester** $(C_2H_5)CH.CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Aus Natriumacetessigester und α -Brombuttersäureester (CLOWES, B. 8, 1208). — Siedet fast unzerlegt bei 262°. Natrium wirkt stürmisch ein unter Bildung von $C_2H_5O.CNa.CO_2.C_2H_5$.

3. **α -Methylacetglutarsäureester** $C_2H_5O \begin{array}{c} \diagup \\ C \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{c} CH_2 \\ CH_3 \end{array} \begin{array}{c} \diagdown \\ C \\ \diagup \end{array} \begin{array}{c} CH_2 \\ CO_2.C_2H_5 \end{array} \begin{array}{c} CH_2 \\ CO_2.C_2H_5 \end{array}$. *Bildung.* Aus Natriummethylacetessigester und β -Jodpropionsäureester (WISLICENUS, LIMPACH, A. 192, 133). — Siedep.: 280—281°; spec. Gew. = 1,043 bei 20° (gegen Wasser von 17,5°). Zerfällt mit conc. alkoholischem Aetzkali in Essigsäure und α -Methylglutarsäure $C_6H_{10}O_4$.

4. **α - β -Dimethylacetbernsteinsäureester** $C_2H_5O \begin{array}{c} \diagup \\ C \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{c} CH_2 \\ CH_3 \end{array} \begin{array}{c} \diagdown \\ C \\ \diagup \end{array} \begin{array}{c} CO_2.C_2H_5 \\ CH(CH_3).CO_2.C_2H_5 \end{array}$. *Bildung.* Aus β -Methylacetbernsteinsäureester, Natrium und Jodmethyl (HARDTMUTH, A. 192, 142). Siedep.: 270—272°; spec. Gew. = 1,057 bei 27° (gegen Wasser von 17,5°). Zerfällt beim Kochen mit conc. alkoholischem Kali in (Alkohol) Essigsäure und symmetrische Dimethylbernsteinsäure $C_6H_{10}O_4$.

5. **Brommalophtalsäure** $C_8H_{11}BrO_5 + \frac{1}{2}H_2O$. *Bildung.* Eine wässrige Lösung von Tetrahydrophthalsäure $C_8H_{10}O_4$ wird mit überschüssigem Brom versetzt und im Vacuum verdunstet (BAEYER, A. 166, 353). $C_8H_{10}O_4 + 2Br + H_2O = C_8H_{11}BrO_5 + HBr$. — Klebrige rhombische Prismen und Tafeln. Leicht löslich in Wasser. Die Lösung wird beim Erhitzen in der Wärme zersetzt. Für sich erhitzt zersetzt sich die Säure bei 180°. Geht beim Erwärmen mit Baryt in Tartrophthalsäure $C_8H_{11}O_6$ über.

6. Säuren $C_9H_{14}O_5$.

1. **Terebentinsäure.** *Bildung.* Beim Digeriren von Terpentinöl mit Bleiglätte (WEPPEN, A. 41, 294). $C_{10}H_{16} + O_7 = C_9H_{14}O_5 + CH_2O_2$ (Ameisensäure). Man gießt das Oel vom entstandenen gelben Niederschlag ab, kocht Letzteren mit absol. Alkohol aus und zerlegt das Ungelöste mit Schwefelwasserstoff. Die freie Säure wird durch Alkohol ausgezogen. — Schiefst bei freiwilliger Verdunstung in Krystallen an, bei rascher Verdampfen hinterbleibt eine braune, zähe Masse. Wird aus der alkoholischen Lösung durch Wasser gefällt. Giebt in alkoholischer Lösung mit den meisten Metallsalzen Fällungen.

2. **Hydrobutyfuronsäure** $CO_2H.(CH_2)_2.CO.(CH_2)_4.CO_2H$. *Bildung.* Beim Behandeln von Butyrofuronsäure $C_9H_{12}O_5$ mit Natriumamalgam (TÖNNIES, B. 12, 1201). — Unschmelzbar, krystallinisch. — $Ag_2.C_9H_{12}O_5$.

7. **Oxycamphersäure** $C_{10}H_{16}O_5$. (?). *Bildung.* Beim Schmelzen von Campher mit Kali (HLASIWETZ, GRABOWSKI, A. 145, 212). — *Darstellung.* Die durch Schmelzen von 1 Thl. Campher mit 3 Thln. Aetzkali erhaltene Masse wird in Wasser gelöst, mit Schwefelsäure übersättigt und mit Aether ausgeschüttelt. Den ätherischen Auszug destillirt man, nach dem Abtreiben des Aethers, mit Wasser. Im Rückstande bleiben dann Pimelinsäure und Oxycamphersäure. Man neutralisirt den Rückstand mit NH_3 , giebt $CaCl_2$ hinzu und kocht. Dadurch wird Pimelinsäure gefällt. Aus dem Filtrate wird die Oxycamphersäure wieder durch Schwefelsäure in Freiheit gesetzt und mit Aether ausgeschüttelt. Man fällt mit Bleiessig und zerlegt den Niederschlag mit Schwefelwasserstoff.

Zähflüssig. Wird von schmelzendem Kali nicht verändert. Nicht flüchtig. Die Salze der alkalischen Erden sind amorph. Die freie Säure giebt mit Silberlösung keinen Niederschlag, sondern erst auf Zusatz von Ammoniak.

8. **Ceropinsäure** $C_{36}H_{68}O_5$. (?). *Vorkommen.* In den Nadeln von Pinus sylvestris (KAWALIER, J. 1853, 570). — *Darstellung.* Die Nadeln werden mit Alkohol (von 40%) ausgekocht, von der Lösung der Alkohol abdestillirt und der Rückstand mit Wasser verdünnt. Es scheidet sich dann ein Harz aus, das man in Alkohol (von 40%) löst und mit alkoholischer Bleizuckerlösung fällt. Den Niederschlag zerlegt man unter Alkohol mit H_2S . — Mikroskopisch Krystalle. — $Ba.C_{36}H_{66}O_5 + H_2O$. Niederschlag, erhalten durch Fällen der heissen alkoholischen Lösung der Säure mit Baryumacetat.

XLV. Säuren $C_nH_{2n-6}O_5$.

Hydrokrokonsäure $C_5H_4O_5 = CO:CH.CH.(CO_2H)_2$ (?). *Bildung.* Beim Erhitzen von krokonsaurem Kalium $K_2C_5O_5$ mit Jodwasserstoffsäure auf 100° (LERCH, A. 124, 36). Gelbbraun, klebrig. In Alkohol, Wasser und Aether leicht löslich. Geht bei Gegenwart von Alkali leicht in Krokonsäure über. Die Salze sind meist roth. — $Ba.C_5H_4O_5$. Krystallischer Niederschlag, unlöslich in Wasser und Essigsäure, leicht löslich in Salzsäure. — $C_5H_4O_5$. Rother Niederschlag.

Hydrothiokrokonsäure $C_5H_4SO_5$. *Bildung.* Beim Behandeln von Krokonsäure mit Schwefelwasserstoff (LERCH, A. 124, 39). — Rothgelbes Gummi, leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether. Die Salze sind roth und zersetzen sich schon beim Umkrystallisiren. Das Silbersalz scheidet bald Schwefelsilber ab. In Gegenwart von Alkalien steht schnell Krokonsäure. — $Ba(C_5H_4SO_5)_2$. — $Pb.C_5H_4SO_5$. —

Säuren $C_6H_4O_5$.

Bildung. Bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf Dehydroschleimsäure $C_6H_4O_5$ entstehen zwei isomere Säuren $C_6H_4O_5$. Man entzieht die Säuren dem Reaktionsprodukt durch Aether und bindet sie an Baryt. Zunächst krystallisirt das Salz der α -Säure in kleinen oder sehr feinen Blättchen, dann scheidet sich das mikroskopische Nadeln enthaltende Salz der β -Säure mehlartig ab (SEELIG, B. 12, 1085).

α -Säure $C_6H_4O_5$. Dünne, weiche Täfelchen. Schmelzp.: 146° . Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, etwas weniger in Aether. Die Lösungen färben sich an der Luft leicht gelb und zuletzt tief braunroth. — $Ca.C_6H_4O_5 + 3\frac{1}{2}H_2O$. Mikroskopische Nadeln. — $Ba.C_6H_4O_5 + 4\frac{1}{2}H_2O$. Nadeln. Krystallisirt auch pulverförmig (in kleinen Blättchen) mit $2H_2O$. — $Ag_2.C_6H_4O_5 + \frac{1}{2}H_2O$. Krystallinischer Niederschlag. Verpufft bei etwa 200° .

β -Säure $C_6H_4O_5 + H_2O$. Große Krystalle. Verliert bei 100° das Krystallwasser und schmilzt dann bei 173° . — $Ca.C_6H_4O_5 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Amorph. Unlöslich in Alkohol. — $C_6H_4O_5 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Mikroskopische Nadeln. — $Ag_2.C_6H_4O_5$. Verpufft bei etwa 160° .

Furonsäure $C_7H_6O_5$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Furfurpropionsäure $C_7H_8O_5$ erst mit Kalium und dann mit Silberoxyd (BAEYER, B. 10, 696). Es entsteht zunächst der krystallisirte Furonsäurealdehyd $C_7H_6O_4$, welcher dann vom Silberoxyd in Furonsäure übergeführt wird. $C_7H_8O_5 + Br_2 + H_2O = C_7H_6O_4 + 2HBr$ und $C_7H_8O_5 + 2Ag_2O = C_7H_6O_4 + 2Ag_2 + 2H_2O$. — *Darstellung.* Man löst 1,4 g Furfurpropionsäure in 100 cem Wasser und giebt 1,6 g Silberoxyd hinzu. Die gelbe Flüssigkeit wird mit SO_2 entfärbt und sofort mit dem aus 11 g $AgNO_3$ gewaschenen Silberoxyd versetzt. Man digerirt $2\frac{1}{2}$ Stunden lang bei $65-70^\circ$, säuert dann mit Salzsäure an und schüttelt mit Aether. Färbt sich die, nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibende, Flüssigkeit beim Erwärmen mit conc. Salzsäure rothviolett, so war die Einwirkung des Silberoxyds vollständig.

Nadeln. Schwer löslich in Aether und in kaltem Wasser. Schmelzp.: 180° . Wird durch Natriumamalgam in Hydrofuronsäure $C_7H_{10}O_5$ übergeführt. Beim Erhitzen mit Wasserstoff und rothem Phosphor auf 160° entsteht ebenfalls Hydrofuronsäure, bei -205° aber Pimelinsäure $C_7H_{12}O_5$. Beim Kochen mit Baryt entstehen Fumarsäurealdehyd (?) und Propionsäure (?) (BAEYER, B. 10, 1358). — $Ag_2.C_7H_6O_5$. Niederschlag. Entsteht in neutraler Lösung. Zersetzt sich nicht beim Kochen mit Wasser.

Cholesterinsäure $C_{26}H_{40}O_5$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Cholesterin, Cholsäure $C_{26}H_{40}O_4$ (REDTENBACHER, A. 57, 125; SCHLIEPER, A. 58, 375) und Hyocholinsäure (FELACH, STRECKER, A. 62, 226) mit Salpetersäure. — *Darstellung.* Cholesterin wird 4—5 Thln. starker Salpetersäure in einer Retorte erwärmt und die überdestillirte Säure zurückgenommen und so oft destillirt, als noch Einwirkung erfolgt. Man giebt dann Wasser hinzu, destillirt die flüchtigen Säuren ab, filtrirt von einem Harze und verdampft R.

Gummiartig. Hygroskopisch. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Die cholesterinsäuren Alkalien und Erden sind amorph, in Wasser löslich.

$Ca.C_{26}H_{40}O_5$. Wird aus der wässrigen Lösung beim Kochen oder durch Alkohol gefällt (G. S.). — **$C_{26}H_{40}O_5$.** Flockiger Niederschlag, krystallisirt aus heißem Wasser in Körnern (SCHLIEPER).

Säuren $C_9H_{14}O_5$.

Camphoronsäure $C_9H_{14}O_5 + H_2O$.

Bildung. Bei der Oxydation von Campher (KACHLER, A. 159, 256) oder Camphol-

säure $C_{10}H_{18}O_2$ (KACHLER, A. 162, 262) mit Salpetersäure. Sie ist ein Oxydationsprodukt der Camphersäure. — *Darstellung.* Die Mutterlauge von der Darstellung der Camphersäure versetzt man mit NH_3 und $BaCl_2$ und erhitzt. Das ausfallende camphoronsaure Barium $Ba_3(C_9H_9O_5)_2$ wird mit Schwefelsäure zerlegt.

Mikroskopische Nadeln. Schmilzt gegen 110° und wasserfrei bei 115° . Destilliert unzersetzt. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether. Wird von Salpetersäure wenig angegriffen; Kaliumhyperpermanganat ist ohne Wirkung. Beim Erhitzen der kräftig wasserhaltigen Säure mit Brom auf 130° entsteht Oxycamphoronsäure $C_9H_{10}O_5$. Natriumamalgam wirkt nicht ein. Beim Glühen des Calciumsalzes mit Aetzkalk entsteht ein Keton $C_7H_{12}O$. Schmelzendes Kali spaltet Camphoronsäure in Buttersäure und Camphorsäure, eine dreibasische Säure.

$(NH_4)_2.C_9H_{10}O_5 + H_2O = Ca_3(C_9H_9O_5)_2 + 4H_2O$. Nadeln, erhalten durch Neutralisation der Säure mit $CaCO_3$. — $Ba_3.(C_9H_9O_5)_2 + 2H_2O$. Krystallinisches Pulver. Fast unlöslich in dem Wasser; etwas löslich in Salmiak; — $Ba.C_9H_{10}O_5$ (bei 170°). Erhalten durch Neutralisation der Säure mit $BaCO_3$. Krystallinisch. — $Zn.C_9H_{10}O_5 + H_2O$. Kleine Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Cu_3(C_9H_9O_5)_2 + 4H_2O$. Fällt als lichtgrünes Pulver nieder beim Kochen der Säure mit Kupferacetat. Der Niederschlag löst sich völlig beim Erkalten. Das Filtrat von dem in der Wärme gefällten Niederschlag setzt beim Concentriren ein dunkler grünes Salz ab $Cu_3.(C_9H_9O_5)_2 + 4H_2O$. — Das Bleisalz, aus der Säure und Bleizucker erhalten, ist ein gallertartiger Niederschlag. Das Silbersalz löst sich leicht in Wasser und zersetzt sich nicht beim Kochen.

Monäthylester $(C_2H_5)_2C_9H_{11}O_5$. *Bildung.* Entsteht in zwei isomeren Modifikationen bei der Destillation des Diäthylesters. Das Destillat ist flüssig; beim Stehen im Exsiccator scheiden sich Tafeln der festen Modifikation ab. Schmelzp.: 67° . — Die andere Modifikation ist flüssig (HJELT, B. 13, 797).

Diäthylester $(C_2H_5)_2C_9H_{10}O_5$. *Darstellung.* Aus der Säure, Alkohol und Ammoniak. — Oel. Siedep.: 302° (KACHLER).

Monoamid $C_9H_{13}NO_4 = C_9H_{11}O_4.NH_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von Ammoniak in eine alkoholische Lösung des flüssigen Monoäthylesters (HJELT). — Schmelzp.: 144° .

Diamide $C_9H_{16}N_2O_4$. 1) *Bildung.* Durch Erhitzen des Diäthylesters mit Ammoniak auf $115-130^\circ$ (HJELT). — Schmilzt bei etwas über 160° . Verliert beim Erhitzen mit Kalilauge oder Salzsäure nur die Hälfte des Stickstoffes als NH_3 ; ebenso beim Erhitzen mit Alkohol oder bei längerem Erhitzen für sich auf $100-110^\circ$. Dem bei der Behandlung mit HCl resultirenden Körper kommt die Formel $C_9H_{15}NO_5$ zu; er schmilzt, bei 212° schmelzende Nadeln.

2) Verbindung $C_9H_{16}N_2O_4.C_2H_6O$. *Bildung.* Beim Einleiten von Ammoniak in eine alkoholische Lösung des festen Monoäthylesters (HJELT). — Feine Nadeln. Schmelzp.: $144-145^\circ$. Zersetzt sich bei 70° . Zerfällt beim Kochen mit Salzsäure in NH_3 und Camphoronsäure. Entwickelt beim Kochen mit Kalilauge nur 1 Mol. Ammoniak.

2. **Butyrofuronsäure** $CO_2H.CH:CH.CO.(CH_2)_4.CO_2H$. *Bildung.* Beim Behandeln von Furfurvaleriansäure $C_9H_{12}O_3$ mit Brom und Silberoxyd (TOENNIES, B. 12, 1629). *Darstellung.* Wie Furonsäure $C_7H_8O_5$ aus Furfurpropionsäure. — Krystallinische Masse. Schmilzt bei $140-142^\circ$ unter vorheriger Erweichung. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform, wenig in Aether. Geht durch Natriumamalgam in die Säure $C_9H_{14}O_5$ über, auch in $C_9H_{16}O_5$ (?) über. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor entsteht (Normal-?) Azelaänsäure $C_9H_{16}O_4$.

6. Pyrocholesterinsäure $C_{11}H_{16}O_5$.

Bildung. Beim Erhitzen von Cholesterinsäure $C_{12}H_{16}O_7$ auf 198° ; entsteht auch beim Kochen von Cholesterinsäure mit verdünnter Schwefelsäure (TAPPEINER, A. 194, 1629). Bräunliche, hygroskopische Masse. Schmelzp.: 108° . Löslich in Wasser, Alkohol, Chloroform. Reagiert stark sauer. — $Ag_2.C_{11}H_{14}O_5$ (TAPPEINER, B. 12, 1629).

7. **Betuloretinsäure** $C_{36}H_{66}O_5$. *Vorkommen.* Als weißes Harz auf jungen Birkenstängeln und auf der oberen Seite junger Blätter (KOSMANN, (1854) J. pharm. [3] 26, 197). *Darstellung.* Das Harz wird in kochendem Alkohol gelöst, die Lösung verdunstet, der Rückstand in Aether gelöst und der ätherische Auszug verdunstet. Den Rückstand löst man in Salzsäure. — Flocken. Schmelzp.: 94° . Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Bei der Oxydation mit Salpetersäure entsteht Pikrinsäure.

$Ag.C_{36}H_{65}O_5$ (bei 100°). Flockiger Niederschlag.

XLVI. Säuren $C_nH_{n-8}O_5$.

len Säuren dieser Reihe gehören einige (Krokonsäure) unzweifelhaft der Fettan. Die Gallussäure (Trioxybenzoësäure) ist dagegen ein Benzolderivat und in der aromatischen Reihe abgehandelt.

Säure $C_8H_4O_5 + 3H_2O = CO:C:C(CO_2H)_2$ (?). *Bildung.* Ist das schließungsprodukt des Kohlenoxydkaliums $(KCO)_x$ mit Wasser an der Luft (Hndb. 4. Aufl. 5, 478, GMELIN, A. 37, 58, LIEBIG, A. 11, 182). — *Darstellung.* vorsichtig, um Verpuffung zu vermeiden, Kohlenoxydkalium in Wasser ein, wäscht Masse so lange mit warmem Wasser, als Letzteres sich rothgelb färbt, und dampft das Wasserbade ein. Das trockne und feingepulverte krokonsaure Kalium kocht man mit hol und wenig Schwefelsäure, bis die Trübung, welche eine abfiltrirte Probe mit verd. Cl_2 erzeugt (krokonsaures Baryum), beim Erhitzen mit verd. Salzsäure völlig verdampft das Filtrat ab (GMELIN).

schwefelgelbe Blätter oder Körner. Verliert das Krystallwasser im Vacuum oder WILL, A. 118, 177). Leicht löslich in Wasser, löslich in Weingeist. Wird von Lösung, in saurer Lösung, quantitativ zu Kohlensäure oxydirt. Salpetersäure oder en das Kaliumsalz in Leukonsäure $C_8H_4O_5$ über (WILL). — Jodwasserstoff is Kaliumsalz bei 100° zu Hydrokrokonsäure $C_8H_4O_5$; Schwefelwasserstoff ydrothiokrokonsäure $C_8H_4SO_5$.

: WILL; vgl. HELLER, J. p. 12, 230. — $K_2C_8O_5 + 2H_2O$. Pomeranzengelbe, seitige Nadeln. Sehr leicht löslich in heissem Wasser, viel weniger in kaltem; — $KC_8HO_5 + 2H_2O$ (?). *Darstellung.* Man fügt zu der Lösung von 26 Thln. des neutralen öglichst wenig kochendem Wasser 10 Thle. Vitriolöl (GM.). — $CaC_8O_5 + 3H_2O$. Gelben alten durch Fällen des Kaliumsalzes mit $CaCl_2$. — $BaC_8O_5 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Citronengelber, Niederschlag. Ganz unlöslich in Wasser und verdünnter Salzsäure. Sehr schwer löslich ncentrirter Salzsäure. — $PbC_8O_5 + 2H_2O$. Citronengelber, völlig unlöslicher Nieder- $CuC_8O_5 + 3H_2O$. Gerade rhombische Säulen, im durchfallenden Licht von bräun- nzungengelber Farbe, im auffallenden dunkelblau, metallglänzend. Verlieren $2H_2O$ bei as löslich in kochendem Wasser, sehr wenig in kaltem (GM.). — $Ag_2C_8O_5$. Hell- r Niederschlag.

 $C_6H_4O_5$.

onsäure. *Bildung.* Mekonsäure spaltet sich beim Erhitzen auf $120-220^\circ$ Kochen mit Wasser oder Salzsäure in CO_2 und Komensäure. $C_7H_4O_5 = CO_2$ (ROBIQUET, A. 5, 82). — *Darstellung.* Man kocht mekonsaures Calcium mit säure, löst die ausgeschiedenen Krystalle in nicht überschüssigem, kochenden Ammo- t das Ammoniaksalz mit kaltem Wasser und zerlegt es mit Salzsäure. elbliche Körner oder Krusten (HOW, A. 80, 65). Löst sich in mehr als 16 Thln. Wasser; unlöslich in absolutem Alkohol. Zerfällt über 200° in CO_2 und Pyru- e. $C_7H_4O_5 = CO_2 + C_6H_4O_5$. Röthet stark Eisenoxydsalze. Chlor und Brom r leicht auf die wässrige Säure ein und bilden Chlor- und Bromkomensäure. ire oxydirt zu CO_2 und Oxalsäure. Natriumamalgam reducirt zu Hydrokome- O_5 . — Starke zweibasische Säure.

: HOW. Die neutralen Salze der alkalischen Erden sind unlöslich, die saurenasser. — $(NH_4)_2C_6H_4O_5 + H_2O$. Quadratische Säulen, leicht löslich in siedendem Wamer, altem. Aus einer kaltgesättigten Lösung wird es durch starken Alkohol in Prismen) gefällt. Reagirt stark sauer (H.). — $NaC_6H_4O_5$ (bei 100°). Leicht lösliche Warzen $C_6H_4O_5$. Kurze, quadratische Nadeln. Reagirt stark sauer. — $Mg(C_6H_4O_5)_2 + 8$ dem Ammoniaksalz und $MgSO_4$. — Kleine Rhomben. Leicht löslich in siedendem erliert bei 116° $6H_2O$; — $MgC_6H_4O_5 + 5\frac{1}{2}H_2O$. Aus einer ammoniakalischen Säure und $MgSO_4$. — Krystallinisch-körniger Niederschlag. Unlöslich in siedendem erliert bei 100° $4H_2O$. — $Ca(C_6H_4O_5)_2 + 7H_2O$. Kleine Rhomben, leicht lös- endem Wasser; — $CaC_6H_4O_5 + H_2O$. Wie das neutrale Mg-Salz bereitet. Unlös- . — $Ba(C_6H_4O_5)_2 + 6H_2O$. — $BaC_6H_4O_5 + 5H_2O$. Unlöslich in Wasser. Ver- 1° $4H_2O$. — $PbC_6H_4O_5 + H_2O$. *Bildung.* Aus der Säure oder dem Ammoniakalz ker. — Körniger Niederschlag (STENHOUSE, A. 51, 239). — $Fe(C_6H_4O_5)_2(OH) + 100^\circ$. Schwarze Krystalle (STENHOUSE, A. 49, 28). — $CuC_6H_4O_5 + H_2O$ aus der und $CuSO_4$. — Grüner Niederschlag (ST.). — $AgC_6H_4O_5$. Aus der freien Säure und Flockiger oder körniger Niederschlag (ST.; LIEBIG, A. 26, 117); — $Ag_2C_6H_4O_5$. utralen Ammoniaksalz und $AgNO_3$. — Gelber Niederschlag.

Aethylkomensäure $(C_2H_5).H.C_6H_5O_5$. *Bildung.* Beim Einleiten von Salzeine Lösung von Komensäure in absolutem Alkohol (How, A. 80, 88). Beim von Komensäure (oder Mekonsäure) mit Jodäthyl aus Alkohol auf 100° oder mit chlorid und Weingeist auf 150° (How, J. 1855, 494). — Quadratische Nadeln, llich in heißem Wasser, sehr leicht in Alkohol. Schmelzp.: 135°. Sublimirt iPrismen. Färbt Eisenoxydsalze tief roth. Wird durch Basen äußerst leicht in und Komensäure zerlegt.

$NH_4(C_2H_5)C_6H_5O_5$. *Darstellung.* Durch Einleiten von trockenem Ammoniak Lösung der Säure in absolutem Alkohol. — Kleine Büschel. — Aethylkomensäure e Natriumamalgam einen Niederschlag $Na.(C_2H_5)C_6H_5O_5(?)$, der beim Behandeln n ameisenester die Verbindung $C_{11}H_{12}O_7 = C_4H_2O \begin{matrix} \swarrow CO_2.C_2H_5 \\ \searrow CO_2.CO_2.C_2H_5 \end{matrix} (?)$ liefert. Dies tallisirt in Nadeln oder Blättchen, die sich sehr schwer in kaltem Wasser lösen. S 87° (DRECHSEL, J. pr. (2) 17, 164).

Komenaminsäure $C_6H_5NO_4 + 2H_2O$. *Bildung.* Beim Erhitzen von saure saurem Ammoniak auf 199°; beim Kochen von Komensäure mit überschüssiger niak (How, A. 80, 91). Man kocht, bis alles NH_3 ausgetrieben ist, lässt erk zerlegt das ausgeschiedene komenaminsaure Ammoniak mit nicht zu viel Salzei Tafeln. Verliert das Krystallwasser bei 100°. Sehr wenig löslich in kalte und kochendem, absolutem Alkohol. Leicht löslich in Alkalien und Mineralsäur durch Kochen mit Kali in NH_3 und Komensäure gespalten. Färbt Eisenoxyd purpurfarbig. — Zweibasische Säure.

$NH_4.C_6H_4NO_4$. Krystallisirt aus der nicht völlig mit NH_3 neutralisirten Lösung in Körnern. Wenig löslich in siedendem Wasser. — $Ba(C_6H_4NO_4)_2 + 2H_2O$. Aus moniaksalz und Chlorbaryum. — Krystallinischer Niederschlag; krystallisirt aus siedend in Prismen; — $Ba.C_6H_4NO_4 + H_2O$. Aus einer ammoniakalischen Lösung der Säure i — Pulver, unlöslich in siedendem Wasser.

Aethylester $C_2H_5.C_6H_4NO_4 + H_2O$. *Bildung.* Komenaminsäure wird in i Alkohol gelöst, mit Salzsäuregas behandelt und die Lösung bei 100° verdun Rückstand, in Alkohol gelöst, giebt Krystalle von salzsaurem Komenami ester. Durch NH_3 oder Silberoxyd wird der Verbindung die Salzsäure entzog J. 1855, 495). — Nadeln, löslich in heißem Wasser, schwer löslich in kalte löslich in Mineralsäuren. Wird von kaltem Ammoniak nicht verändert.

$C_2H_5.C_6H_4NO_4.HCl + H_2O$. Nadeln.

Chlorkomensäure $C_6H_3ClO_5 + 1\frac{1}{2}H_2O$. *Bildung.* Man leitet Chlor d wässrige Lösung von saurem komensaurem Ammoniak (How, A. 80, 80). Enta beim Einleiten von Chlor in saures mekonsaures Ammoniak (How, A. 83, 354). vierseitige Prismen, sehr leicht löslich in siedendem Wasser und in warmem Färbt Eisenoxydsalze tief roth. Wird von Salpetersäure, unter Bildung von B CO_2 und Oxalsäure, schnell zersetzt. Zweibasisch. Die neutralen Salze sind mei und unlöslich.

$Ag_2.C_6HClO_5$ (bei 100°). Aus einer ammoniakalischen Lösung der Säure und i Gelber, flockiger Niederschlag, unlöslich in siedendem Wasser; — $Ag.C_6H_2ClO_5 + 1\frac{1}{2}$ der freien Säure und $AgNO_3$. — Schwer löslich in kaltem Wasser, krystallisirt aus in kurzen, prismatischen Nadeln.

Bromkomensäure $C_6H_3BrO_5 + 1\frac{1}{2}H_2O$. *Bildung.* Beim Lösen von K (How, A. 80, 85), oder auch von Mekonsäure (How, A. 83, 356) in Bromwasser. bische Krystalle (aus Alkohol). In Wasser und Alkohol weniger löslich als Ch säure.

$Ag.C_6H_2BrO_5$ (bei 100°). Flockiger Niederschlag. Krystallisirt aus siedendem kurzen Prismen.

2. Dehydroschleimsäure. *Bildung.* Bei zweitägigem Erhitzen von Sel mit überschüssiger, bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure, im Rohr bei 100° (MANN, A. 193, 184). $C_6H_{10}O_8 = C_6H_4O_5 + 3H_2O$. Bei 8stündigem Erhitzen vor säure mit bei 0° gesättigter Salzsäure auf 140—150° (SEELIG, B. 12, 1083). fernung unveränderter Schleimsäure bindet man das Rohprodukt an Baryt. Nadeln (aus Wasser), Blättchen (aus heißem Alkohol). In kaltem Wasser s löslich, noch weniger in Alkohol, fast unlöslich in Aether. Sublimirt bei vorsich hitzen, ohne zu schmelzen. Zerfällt bei der trocknen Destillation in CO_2 u schleimsäure. $C_6H_4O_5 = CO_2 + C_5H_4O_3$. — Dehydroschleimsäure nimmt leich stoff auf und bildet zwei isomere Säuren $C_6H_6O_5$.

$Ca.C_6H_2O_5 + 3H_2O$. — $Ba.\bar{A} + 2\frac{1}{2}H_2O$. Nadeln. Schwer löslich in kaltem W

ht in heißem. Krystallisirt bei rascher Abkühlung mit $6H_2O$ (SERLIG). — $Ag_2\bar{A}$. Nieder-
Schwärzt sich beim Kochen mit Wasser.

thylester ($C_7H_5,7.C_6H_5O_5$. *Bildung.* Aus der Säure mit Alkohol und HCl . —
ische(?) Säulen. Schmelzp.: 47° . Bleibt beim Kochen mit Essigsäureanhydrid un-
rt.

bopyrotritarinsäure $C_8H_8O_5$ — s. Diacetbernsteinsäure $C_8H_{10}O_5$.

ren $C_8H_{10}O_5$.

poglucinsäure(?). *Bildung.* Beim Kochen von Glucinsäure mit Wasser oder
nten Säuren, daher auch beim Kochen von Zucker mit verdünnter Schwefelsäure
ER, J. pr. 21, 234; REICHARDT, J. 1870, 845, giebt die Formel $C_{10}H_{17}O_{11}$. — *Dar-*
g. Man kocht Rohrzucker mit verdünnter Schwefelsäure und sättigt die von den Humin-
abfiltrirte Flüssigkeit mit Kreide. Die Lösung wird verdunstet und dann durch Alkohol
insaures Calcium gefällt, in Lösung bleibt glucinsaures Salz. Den Niederschlag löst man
g Wasser und fällt mit Bleiessig (M.). — Braun, leicht löslich in Wasser, schwer in
l, unlöslich in Aether. Die Salze der Alkalien und Erden lösen sich in Wasser
frother Farbe. — Einbasisch.

($C_8H_8O_5$), (bei 130°). Braun, amorph, unlöslich in Alkohol. — $Pb(C_8H_8O_5)_2$ (bei 130°).
gallertartiger Niederschlag. — $Ag.C_8H_8O_5$. Braun.

Isapoglucinsäure. *Bildung.* Lässt man einen Ueberschuss von Chlor auf
einwirken, setzt dann Kalilauge und hierauf Salzsäure im Ueberschuss zu und
pft im Wasserdampfe, so hinterbleibt ein Rückstand, der nur zum Theil in Wasser
ist. Die wässrige Lösung giebt mit Bleiessig einen Niederschlag $Pb.(C_8H_8O_5)_2$.
Wasser unlösliche Antheil löst sich in Alkohol und diese Lösung erzeugt mit
ker einen rothen Niederschlag von isapoglucinsaurem Blei $Pb(C_8H_8O_5)_2$.
ER, Z. 1868, 51.)

Säure $C_{24}H_{40}O_5 + H_2O$ und $+ 2\frac{1}{2}H_2O$. *Vorkommen.* In den Fäces der
neben Glykocholsäure in den Fäces der Kühe. (HOPPE, J. 1863, 654) — *Bildung.*
Kochen von Glykchol- oder Taurocholsäure mit Alkalien oder Säuren (DEMARÇAY,
289). — *Darstellung.* 1) Man kocht Rindsgalle (mehrere Tage lang) mit verdünnter Kali-
unter Zusatz von so viel Wasser, dass alles gelöst bleibt, so lange sich noch Ammoniak
elt. Dann fällt man mit Schwefelsäure, löst die gefällte Säure in Barytwasser und kry-
das cholsaure Baryum aus Wasser um (LATSCHINOW, B. 10, 2059). Man zerlegt das
it Salzsäure und krystallisirt die Säure aus heißem Alkohol um (THEYER, SCHLOSSER, A.
). — 2) 1 Thl. eingedickte Ochsgalle (Fel tauri inspissatum) wird in 10–20 Thln.
gelöst und die Lösung mit 5 Thln. kochend gesättigtem Barytwasser 5–7 Tage lang
Man lässt 1 Tag stehen, filtrirt und setzt zum Filtrat etwas Aether und so viel Salz-
säm die Cholsäure ausfällt, die Lösung aber noch stark gefärbt ist. Nach 2–4 Wochen
e krystallinisch gewordene Cholsäure abfiltrirt und aus Alkohol umkrystallisirt. Ist
gefärbt, so wäscht man sie mit sehr verdünnter Sodalösung, welche zunächst nur den
l löst (TAPPEINER, A. 104. 213). — 3) Man kocht 50 g Glykocholsäure 16 Stunden
it 200 g Aetzbaryt und 6 Liter Wasser (HÖFNER, J. pr. [2] 19, 307). — Um Chol-
m einem Gehalte an festen Fettsäuren zu befreien, stellt man ihr Barymsalz dar und be-
dasselbe mit kaltem Alkohol von 40° , der nur Baryumcholat löst (LATSCHINOW, B.
4).

Eigenschaften und Verhalten der Cholsäure: STRECKER, A. 67, 1.

bergießt man das Kalisalz mit Aether und fügt dann Salzsäure hinzu, so wird
zig ausfallende Cholsäure nach einigen Tagen krystallinisch und krystallisirt dann
ther mit H_2O in rhombischen Tafeln, die bei 100° das Krystallwasser verlieren
145–150° unter Zersetzung schmelzen. Aus kochendem Alkohol krystallisirt sie
siedern oder Quadratoktaedern mit $2\frac{1}{2}H_2O$, die bei 100° alles Wasser verlieren
h dann bei 170° nicht verändern. Fügt man zu der alkoholischen Lösung Wasser
milchigen Trübung, so krystallisiren meist, neben Tetraedern, Nadeln, welche, wie
mbischen Krystalle, nur $1H_2O$ enthalten. — Die quadratischen Krystalle lösen sich
Thln. kochendem, in 4000 Thln. kaltem Wasser und in 27 Thln. Aether. 10000
alter Alkohol (von 70°) lösen 48 Thle. trockner Säure. 1 Thl. Cholsäure löst
15000 Thln. kaltem und in 5000 Thln. kochendem Schwefelkohlenstoff (LATSCHINOW,
1913). Die Säure, ihre löslichen Salze sowie die Ester sind rechtsdrehend
, Fr. 2, 265). Cholsäure geht beim Erhitzen auf 200° oder beim Kochen mit
re in Dyslysin ($C_{24}H_{40}O_5$) über. Beim Schmelzen mit (3 Thln.) Aetzkali werden
are, Propionsäure und ein Harz (Dyslysin?) gebildet (GÖRUP, A. 157, 284). Beim

Destilliren über Zinkstaub entsteht ein Kohlenwasserstoff $C_{24}H_{48}$ (DESTREM, *Bl.* 33, 187). Kaliumhyperpermanganat oxydirt zu CO_2 , Essigsäure und Cholesterinsäure $C_{17}H_{34}O_2$. Stearin- und Palmitinsäure (vgl. TAPPEINER, *B.* 6, 1287) entstehen nur aus unreiner Cholsäure (LATSCHINOW). — Salpetersäure erzeugt Cholecamphersäure $C_{10}H_{16}O_4$ (LATSCHINOW) und Cholesterinsäure (SCHLIEPER, *A.* 58, 375). — Chromsäuregemisch erzeugt erst Bilinsäure $C_{16}H_{22}O_6$ (EGGER), hierauf Cholesterinsäure und dann Cholansäure, Stearinsäure und Laurinsäure (TAPPEINER); Stearin- und Laurinsäure entstehen bei dieser Reaktion nicht (KUTSCHEROW, *B.* 12, 2325). Mit CrO_3 und Essigsäure wird Dehydrocholasäure $C_{24}H_{38}O_4$ gebildet. — Cholsäure und cholsaure Salze geben beim Erwärmen mit Vitriolöl und Zuckerlösung eine violettrothe Färbung. — Einbasisch-zweiatomige Säure. Cholsäureester giebt mit Chlorbenzoyl Benzoylcholsäureester. Verhalten eines Gemenges von Cholsäure und Stearinsäure: LATSCHINOW, *B.* 13, 1911.

Cholsaure Salze: STRECKER; SCHLOSSER, THEYER. — $Na.C_{24}H_{39}O_5$ (bei 120°). — $K.C_{24}H_{39}O_5$ (bei 150°). Krystallisirt aus der alkoholischen Lösung. — $Ca.(C_{24}H_{39}O_5)_2$ (bei 120°). Niederschlag, der auf Zusatz von Aether krystallisirt. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser. — $Ba.(C_{24}H_{39}O_5)_2$ (bei 120°) Krystalle. Löslich in 30 Thln. kaltem und in 23 Thln. kochendem Wasser. Aus der wässrigen Lösung des Salzes fällt Kohlensäure Baryumcarbonat und freie Cholsäure. Beim Kochen der Flüssigkeit wird aber Baryumcholat gebildet. — $Pb(C_{24}H_{39}O_5)_2$ (bei 120°). Durch Füllen des Ammoniaksalzes mit Bleiessig. — Krystallisirt aus Alkohol in Warzen. — $Ag.C_{24}H_{39}O_5$. Gallertartiger Niederschlag. Löst sich etwas in kochendem Wasser und scheidet sich daraus krystallinisch ab.

Methylester $CH_3.C_{24}H_{39}O_5$. *Bildung.* Aus dem Silbersalz und Jodmethyl (HORRIG, *J. pr.* 89, 272). — Lange vierseitige Säulen.

Aethylester $C_2H_5.C_{24}H_{39}O_5$. *Darstellung.* Man leitet Salzsäuregas in eine kalt gehaltene alkoholische Lösung von Cholsäure und fällt nach 4 Stunden mit Wasser. Man setzt nun Soda zu, wodurch die gefällte zähflüssige Masse krystallinisch wird. Die Krystalle werden abfiltrirt, in Alkohol gelöst und mit Wasser gefällt (TAPPEINER, *B.* 6, 1287; HOPPE). — Nadeln. Schmilzt bei 147° ; die erstarrte Masse schmilzt bei erneutem Erhitzen constant bei 143° .

Cholsäureamid $C_{24}H_{39}O_4.NH_2$. *Bildung.* Aus dem Aethylester und möglichst conc. alkoholischem Ammoniak bei 130° . Entsteht auch beim Erhitzen von cholsäurem Ammoniak (HÜFNER, *J. pr.* [2] 19, 308; vgl. BAUMSTARK, *B.* 6, 1186). — Sehr hygroskopische Nadeln. Schmelzp.: 115° (H.). — Schwer löslich in siedendem Wasser, leicht in Alkohol, schwieriger in Aether.

Cholphosphinsäure $C_{72}H_{114}P_2O_{15}$. (?) *Bildung.* Beim Behandeln von Cholsäure mit PCl_3 und Zerlegen des Produktes mit Wasser (GORUP, *A.* 157, 282). $3C_{24}H_{39}O_5 + 2PCl_3 = C_{72}H_{114}P_2O_{15} + 6HCl$. — Pulver, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Chloroform, wenig in Aether. Die Salze sind amorph.

Dyslysin $C_{24}H_{36}O_3$. *Bildung.* Beim Erhitzen der Cholsäure auf 200° oder bei längerem Kochen derselben mit Salzsäure. In letzterem Falle wird das ausgeschiedene Harz mit Wasser und dann mit kochendem Alkohol ausgezogen, in Aether gelöst und in Alkohol gefällt (STRECKER, *A.* 67, 27; THEYER, SCHLOSSER, *A.* 50, 241). Oder: Man erhitzt Cholsäure auf 290° , behandelt die geschmolzene Masse mit Natron und wäscht die Ungelöste mit Alkohol und Wasser (HOPPE, *J.* 1863, 653). — Pulvrig. Unlöslich in Wasser und kaltem Alkohol, wenig löslich in kochendem Alkohol, löslich in Aether. Wird von Alkalien nicht gelöst. Geht beim Kochen mit alkoholischem Kali in Cholsäure über. — Als Choloïdinsäure $C_{48}H_{78}H_9$ wurde früher ein intermediäres Spaltungsprodukt der Galle oder der Glykocholsäure mit Salzsäure bezeichnet. Dieselbe ist nach HOPPE ein Gemenge von Cholsäure und Dyslysin.

Glykodyslysin $C_{26}H_{39}NO_4$. *Bildung.* Bei 12–24stündigem Erhitzen äquivalenten Mengen von Glycin und Cholsäure auf 190 – 200° , auch beim Erhitzen von Glykocholsäure auf 190 – 200° (?) (LANG, *Bl.* 25, 182). — Amorphes Pulver, wenig löslich in Wasser, leicht in Aether und Chloroform, sehr leicht in Alkohol. Indifferent. Wird von alkoholischem Kali beim Kochen nicht angegriffen. Bei längerem Kochen mit Salzsäure wird Glycin abgeschieden.

Glykocholsäure $C_{26}H_{44}NO_6$. *Vorkommen.* An Natron gebunden in der Galle der meisten Thiere, besonders in der Rindsgalle (neben Taurocholsäure). — *Darstellung.* Man übergießt frische Rindsgalle in einem engen Cylinder mit etwas Aether und gießt, auf 20 ccm Galle, je 1 ccm conc. reine Salzsäure hinzu. Ist nach einigen Tagen die Masse krystallinisch geworden, so filtrirt man sie ab, wäscht mit kaltem Wasser und krystallisirt aus siedendem Wasser um. Im Filtrat und dem Waschwasser ist die Taurocholsäure enthalten (HÜFNER *J. pr.* [2] 10, 308). — Ochsgalle wird im Wasserbade bis nahe zur Trockne verdunstet, der Rückstand mit Weingeist

von 60° extrahirt, der Alkohol verdunstet und der Rückstand mit Kalkmilch gelinde erwärmt, dann filtrirt und versetzt mit verdünnter Schwefelsäure bis zu bleibender Trübung. Nach einigen Stunden wird die ausgeschiedene Glykocholsäure abfiltrirt, mit kaltem Wasser abgewaschen, gepresst und dann wieder in viel Kalkwasser gelöst. Man versetzt die Lösung mit verdünnter Schwefelsäure bis zu bleibender Trübung (GORTL, J. 157, 286).

Sehr feine Nadeln. 1000 Thle. kaltes Wasser lösen 3,3 Thle., und 1000 Thle. kochendes Wasser lösen 8,3 Thle. Säure. Außerst leicht löslich in Alkohol, sehr wenig in Aether. Die Säure und ihre löslichen Salze sind rechtsdrehend (HOPPE, Fr. 2, 261.) Schmilzt über 100°, dabei unter Wasserabgabe in Glykocholonsäure $C_{26}H_{44}NO_5$ übergehend. Derselbe Körper entsteht bei der Einwirkung conc. Salzsäure auf Glykocholsäure. Durch Kochen mit Kali oder Baryt tritt Spaltung in Glycerin und Cholsäure ein (STRECKER, J. 67, 90) $C_{26}H_{44}NO_5 + H_2O = C_3H_5NO_3 + C_{23}H_{40}O_5$. — Salpetrige Säure erzeugt Chologlykolsäure. — Einbasische Säure. Die glykocholsauren Alkalien und Erden sind in Wasser und Alkohol leicht löslich. Ihre wässrigen Lösungen schäumen beim Schütteln wie Seifenwasser. Die Salze der Metalloxyde sind meist unlöslich in Wasser, aber löslich in Alkohol (STRECKER).

$Na.C_{26}H_{44}NO_5$ bei 100°. Wird aus der Lösung in absolutem Alkohol durch wasserhaltigen Aether (STAEDELER, J. 1857, 562) in Nadeln gefällt („krystallisirte Galle“). Aus harziger Lösung scheidet es sich stets amorph aus. 1000 Thle. absol. Alkohol lösen bei 15° 1 Thle. Salz. — $Ba.C_{26}H_{44}NO_5$ bei 100°. Amorph. 1000 Thle. Wasser von 15° lösen 162 Thle. Salz. In absolutem Alkohol ist es viel weniger löslich. Es wird von Kohlensäure nicht zerlegt. — $Pb.C_{26}H_{44}NO_5$ bei 130°. Cholsäure Alkalien oder nicht die freie Säure werden durch Bleizucker gefällt. Der Niederschlag ist in Alkohol löslich.

Paraglykocholsäure $C_{26}H_{44}NO_5$. *Bildung.* Die aus dem Natriumsalz durch Schwefelsäure gefällte Glykocholsäure löst sich meist nicht vollständig in siedendem Wasser. Ungelöst bleibt Paraglykocholsäure. Sie krystallisirt in perlmutterglänzenden Blättchen. Beim Auflösen in Alkohol oder Alkalien geht sie in Glykocholsäure über (STRECKER, J. 67, 12).

Glykocholonsäure $C_{26}H_{44}NO_5$. *Bildung.* Beim Behandeln der Glykocholsäure mit conc. Salzsäure (STRECKER, J. 67, 26.) Fällt harzartig nieder, kann aber aus Alkohol in Nadeln erhalten werden (STRECKER, J. 70, 166). Unlöslich in Wasser und Aether, leicht löslich in Alkohol. Bildet mit Baryt ein in Wasser unlösliches Salz. Zerfällt beim Kochen mit Salzsäure in Glycerin und Cholsäure, resp. Dyslysin. — $Na.C_{26}H_{44}NO_5$. Krystallisirt aus absolutem Alkohol (MULDER, J. 1847-48, 907).

Chologlykolsäure $C_{26}H_{44}O_5$. *Bildung.* In eine auf 8° abgekühlte Lösung von Glykocholsäure in Salpetersäure wird salpetrige Säure geleitet (LANO, Bl. 25, 182). Man neutralisirt mit Baryt, concentrirt durch Abdampfen und fällt mit Salzsäure. Amorph. Schmilzt beim Kochen mit verd. Schwefelsäure Glycholsäure. Die Salze der schweren Metalle sind unlöslich in Wasser, aber löslich in Alkohol. — $Na.C_{26}H_{44}O_5$. Amorph. — $Ba.C_{26}H_{44}O_5 + H_2O$. Dunne Tafeln. Löslich in Wasser und Alkohol. — $Ag.C_{26}H_{44}O_5$. Flockiger Niederschlag. Nicht löslich in Alkohol. Schmilzt beim Kochen mit Wasser zu einem Harz.

Taurocholsäure $C_{26}H_{44}NSO_4$. *Vorkommen.* An Natron gebunden in der Galle der meisten Thiere; neben wenig Glykocholsäure in der Galle der Fische, des Schafes, des Fuchses, Huhns, der Ziege (STRECKER, J. 70, 169; BRUNSCH, J. 65, 194; neben mehr Glykocholsäure in der Galle des Rinds (STRECKER, J. 67, 1; ohne Glykocholsäure in der Galle des Hundes (STRECKER, J. 70, 178) und von Python Tigris (SCHLOSSBERGER, J. 192, 94). *Zerstellung.* Aus Rindsgalle. Man fällt Rindsgalle oft mit überschüssigem Bleizucker, entfernt das glykocholsaure Blei ab, fällt das Filtrat mit Bleiessig. Der Niederschlag wird durch Kochen in Alkohol und Fällen mit Wasser gereinigt und dann durch H_2S zerlegt. Aus Hundegalle. Hundegalle wird im Wasserbade eingetrocknet, der Rückstand mit Alkohol ausgezogen, der Alkohol verdunstet und der Rückstand in wenig absolutem Alkohol gelöst. Man fällt aus der Lösung durch Aether taurocholsaures Natrium und zerlegt dieses, in wässriger Lösung, mit Bleiessig und etwas Ammoniak. Der Niederschlag wird mit absolutem Alkohol ausgekocht, die Lösung mit H_2S gefällt und das eingedampfte Filtrat mit viel Aether versetzt. Die syrupartige, zerfallende Taurocholsäure geht nach einiger Zeit theilweise in Nadeln über (PARK, J. 1899, 712).

Feine, seidenglanzende Nadeln; zerfließlich. Die trockne Säure zersetzt sich erst weit über 100°, beim Kochen mit Wasser tritt aber Zersetzung ein. Beim Kochen mit Baryt tritt Spaltung in Taurin und Cholsäure ein. $C_{26}H_{44}NSO_4 + H_2O = C_2H_5NSO_3 + C_{23}H_{40}O_5$, ebenso wirkt Salzsäure. Leicht löslich in Alkohol, weniger in Aether. Das Natriumsalz rechtsdrehend (HOPPE). — $Na.C_{26}H_{44}NSO_4$ bei 120°. Wird aus der alkoholischen Lösung durch Aether amorph gefällt. Der Niederschlag geht beim Stehen unter Aether in Nadeln über (STRECKER, J. 70, 178; SCHIFFER, J. 60, 199). — $K.C_{26}H_{44}NSO_4$. Nadeln (STRECKER).

Die taurocholsauren Alkalien werden durch Bleizucker nicht gefällt. Sie geben mit

Bleiessig einen flockigen, bald pflasterartig werdenden Niederschlag. Auf Zusatz von Ammoniak wird zwar mehr Niederschlag erhalten, doch ist die Fällung auch dann keine vollständige.

„*Krystallisirte Galle.*“ (Gemenge von glyko- und taurocholsaurem Natrium). Ochsegalle wird im Wasserbade verdampft und zuletzt bei 120° getrocknet, dann in möglichst wenig absolutem Alkohol kalt gelöst und mit wenig Aether versetzt, wodurch der meiste Farbstoff und ein Theil der Gallensalze gefällt wird. Das Filtrat trübt sich auf Zusatz von mehr Aether und scheidet beim Stehen farblose, krystallisirte, Galle ab (PLATNER, *J. pr.* 11, 129; STRECKER, *A.* 65, 7). THEYER und SCHLOSSER (*A.* 48, 79) entfärben zunächst die alkoholische Lösung mit Thierkohle. — Werden absoluter Alkohol und wasserfreier Aether angewandt, so ist der Niederschlag amorph. Versetzt man die alkoholische Lösung der Gallensalze mit Aether bis zur stark milchiger Trübung und entfernt Letztere durch Zutropfen von Wasser, so werden sehr bald sternförmig gruppirte Nadeln erhalten (STAEDELER, *J.* 1857, 562).

Pettenkofer'sche Gallenreaktion. Die wässrige Lösung eines gallensauren Salzes wird mit $\frac{2}{3}$ Vol. conc. Schwefelsäure vermischt und dann ein Tropfen einer 10procent. Zuckerlösung zugesetzt. Das $70\text{--}75^{\circ}$ warme Gemisch färbt sich violettroth (PETTENKOFER, *A.* 52, 92). Empfindlicher wird die Reaktion wenn man 1 Tropfen einer $\frac{1}{10}$ procentigen Gallensäurelösung in einer Porzellanschale mit 1 Tropfen verdünnter Schwefelsäure (1 Th. H_2SO_4 , 4 Thle. Wasser) und einer Spur Zuckerlösung vermischt und unter Umschwenken bei gelinder Wärme verdampft (NEUKOMM, *A.* 116, 33). Cholsäure, Glyko- und Taurocholsäure geben die gleiche Färbung. Dieselbe ist aber nicht charakteristisch, da sie auch mit Albuminaten, Oelsäure u. a. Körpern erhalten wird. Zur Bestätigung werden deshalb die Absorptionsstreifen der verdünnten alkoholischen Lösung im Spektralapparat untersucht. Es treten 2 Streifen bei E und F auf (SCHENK, *Fr.* 12, 119; vgl. KOESCHIKOW und BOGOMOLOW, *Fr.* 7, 514). Verhalten der Gallensäure gegen Schwefelsäure und Alkohol: BOGOMOLOW, *Fr.* 9, 148.

Nachweis der Gallensäuren im Harn: NEUKOMM, *A.* 116, 36; DRAGENDORF, *Fr.* 9, 102.

Hyoglykocholsäure $\text{C}_{27}\text{H}_{43}\text{NO}_5$. *Vorkommen.* An Natron gebunden, neben wenig hyotaurocholsaurem Natrium, in der Schweinegalle (GUNDELACH, STRECKER, *A.* 62, 205). *Darstellung.* Man löst Glaubersalz in frischer Schweinegalle, filtrirt das gefällte hyoglykocholsaure Natrium ab, wäscht mit conc. Glaubersalzlösung, trocknet und zieht mit absolutem Alkohol aus. Man entfärbt die Lösung mit Thierkohle und fällt mit Aether. Die Lösung des Natriumsalzes giebt, auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure, einen harzigen Niederschlag von Hyoglykocholsäure, den man durch Lösen in Alkohol und Fällen mit Wasser reinigt.

Harz, leicht löslich in Alkohol, wenig in Wasser und Aether. Schmilzt unter Wasser Rechtsdrehend; das Natriumsalz ist inaktiv (HOPPE, *J.* 1858, 568). Zerfällt beim Kochen mit Kali in Glycin und Hyocholsäure. $\text{C}_{27}\text{H}_{43}\text{NO}_5 + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2 + \text{C}_{25}\text{H}_{40}\text{O}_4$. Gelb beim Kochen mit conc. Salzsäure in Hyodyslysin $\text{C}_{25}\text{H}_{38}\text{O}_3$ über. Bei der Oxydation mit Salpetersäure entstehen Oxalsäure und Cholesterolinsäure $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_7$. Giebt die Pettenkofer'sche Gallenreaktion. — Die Lösung des Natriumsalzes giebt fast mit allen Metallsalzen Niederschläge. Versetzt man eine Lösung des Natriumsalzes mit Kali, Natron, Ammoniak oder mit leichtlöslichen Alkalisalzen, so entsteht ein Niederschlag, welcher stets das zur Fällung benutzte Alkali enthält. Mit Kali- oder Natronsalzen entstehen amorphe Niederschläge, mit Salmiak ein Niederschlag von mikroskopischen Nadeln (des Ammoniaksalzes).

$\text{NH}_4\text{C}_{27}\text{H}_{42}\text{NO}_5$. Krystallpulver. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, daraus durch Aether fällbar. Schwer löslich in Ammoniaksalzen. — $\text{NaC}_{27}\text{H}_{42}\text{NO}_5$ (bei 110°). Amorph. sehr bitter schmeckend. — $\text{KC}_{27}\text{H}_{42}\text{NO}_5$. Amorph. — $\text{Ca}(\text{C}_{27}\text{H}_{42}\text{NO}_5)_2$. Leicht löslich in Weingeist, aus dieser Lösung fällt CO_2 Calciumcarbonat. — $\text{Ba}(\text{C}_{27}\text{H}_{42}\text{NO}_5)_2$ (bei 110°). Etwas gelatinöser Niederschlag, in Wasser schwerer löslich als das Calciumsalz. — $\text{AgC}_{27}\text{H}_{42}\text{NO}_5$. Gallertartiger Niederschlag, wird beim Kochen flockig. Schwer löslich in kochendem Wasser, ziemlich leicht in Alkohol. — Bleizucker fällt aus dem Natriumsalz ein basisches Bleisalz, das sich leicht in Alkohol löst und daraus durch Aether gefällt wird.

Hyocholsäure $\text{C}_{25}\text{H}_{40}\text{O}_4$. *Bildung.* Beim Kochen von Hyoglykocholsäure mit Kalilauge (STRECKER, *A.* 70, 191). — Wird aus einer Auflösung der Salze durch Mineralsäuren harzartig gefällt. Scheidet sich aus der ätherischen Lösung in Körnern ab. Unbedeutend löslich in Wasser, reichlich in Alkohol und bleibt beim Verdunsten amorph zurück. Die Lösung des Ammoniaksalzes giebt mit Baryum-, Calciumsalzen und Lösungen der schweren Metalle flockige Niederschläge.

$\text{Ba}(\text{C}_{25}\text{H}_{39}\text{O}_4)_2$. Löslich in Alkohol, schwer löslich in Wasser.

Hyodyslysin $\text{C}_{25}\text{H}_{38}\text{O}_3$. *Bildung.* Bei längerem Kochen von Hyoglykocholsäure

Salzsäure (STRECKER, A. 70, 189). — Amorph. Ziemlich reichlich löslich in Wasser, ist gar nicht in kaltem Alkohol. Unlöslich in Ammoniak, löslich in alkoholischem Kali.

Taurocholsäure $C_{27}H_{48}NSO_6$ (?). *Vorkommen*. In sehr kleiner Menge in der Gänsegalle (STRECKER, A. 70, 180). — Zerfällt beim Kochen mit Salzsäure in Taurin und Cholsäure (?).

Chenocholsäure $C_{27}H_{48}NSO_6$. *Vorkommen*. An Kali und Natron gebundene Gänsegalle (HEINTZ, WISLICENUS, J. 1859, 634; OTTO, A. 149, 192; vgl. OTTO, J. 1849, 547). — *Darstellung*. Man versetzt Gänsegalle mit viel Alkohol, verlässt das Filtrat, zieht den Rückstand mit absolutem Alkohol aus und fällt mit wasser- und Aether. Das Gemenge des Kalium- und Natriumsalzes (nebst einer kleinen Menge des Kalisalzes) fällt man mit Bleiessig und Ammoniak und zerlegt den Niederschlag, unter Zuhilfenahme von Schwefelwasserstoff.

Amorph, löslich in Wasser und Alkohol. Zerfällt beim Kochen mit Baryt oder Kali in Taurin und Chenocholsäure. $C_{27}H_{48}NSO_6 + H_2O = C_2H_7NSO_3 + C_{27}H_{48}O_4$. — Zeigt die Gallenreaktion. Das Natriumsalz wird, in der Kälte, nicht durch Bleizucker gefällt, aber mit Bleiessig einen pflasterartigen Niederschlag. Chlorcalcium und Chlorbaryum geben flockige, in Alkohol und heissem Wasser lösliche Niederschläge. Silber fällt aus der Lösung des Natriumsalzes, langsam in der Kälte, schneller beim Erhitzen einen irisirenden, aus mikroskopischen Tafeln bestehenden Niederschlag (OTTO). $C_{27}H_{48}NSO_6 + H_2O$ (bei 110°). Wird aus der Lösung in Alkohol anfangs pflasterartig gefällt, aber beim Stehen in kleine, rhombische Tafeln, über. Verliert bei 140° $1 H_2O$.

Taurochenocholsäure (?). *Bildung*. Wird die alkoholische Lösung der Taurochenocholsäure im Wasserbade verdunstet, so bleiben beim Auflösen des Rückstandes unlösliche Krystalle zurück (HEINTZ, WISLICENUS). OTTO erhielt eben solche Krystalle beim Stehen der alkoholischen Lösung von Taurochenocholsäure mit Aether und etwas Salz. Die Krystalle (kleine, sechseckige Tafeln) sind unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether, schmelzen bei 198° und geben die Gallensäurereaktion.

Chenocholsäure $C_{27}H_{48}O_4$. *Bildung*. Durch anhaltendes Kochen von Taurochenocholsäure mit Barytwasser (HEINTZ, WISLICENUS, J. 1859, 635, vgl. OTTO, A. 149, 196). Amorph, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Die Lösung der Alkalische durch $BaCl_2$, $CaCl_2$ und alle schweren Metalloxyde gefällt. Das Kalisalz ist in Wasser, aber nicht in conc., kalter Kalilauge. — Giebt die Gallenreaktion. $C_{27}H_{48}O_4$ (bei 100°). Kleine Nadeln, sehr schwer löslich in Wasser, leichter in Wein- und Aether.

Oxogallensäure. *Vorkommen*. Im Perugiano (HOPPE, J. 1863, 654). — *Darstellung*. Der kalte, wässrige Auszug des Guano wird bis zur Krystallisation des oxalsäuren Kalis verdampft, dann mit Salzsäure gefällt und der Niederschlag in Alkohol gelöst. Man färbt die Lösung mit Thierkohle, giebt Soda hinzu, verdampft, zieht den Rückstand mit absolutem Alkohol aus, verdunstet den Auszug und fällt, nach dem Lösen in Wasser, mit Chlorbaryum.

Die freie Säure ist amorph, in Wasser unlöslich, leicht löslich in Alkalien, zeigt die Gallensäurereaktion und scheidet beim Kochen mit conc. Salzsäure harzige Körper ab. Inaktiv. Das Baryumsalz (C = 70,9%; H = 8,2; N = 0,5; Ba = 12,7) ist amorph.

Säuren mit 6 Atomen Sauerstoff.

XLVII. Säure $C_nH_nO_6$.

Glukonsäure $C_6H_{12}O_6$. *Bildung*. Beim Kochen von Glukose und besonders von Maltose mit Kalk (PELIGOT, B. 13, 196). — *Darstellung*. 1 Thl. käuflicher Stärkekörner mit 7–8 Thln. Wasser und viel überschüssigem, frisch bereiteten, Kalkhydrat kochen, bis sich Kalksalze abscheiden. Man filtrirt, sättigt das Filtrat mit CO_2 und färbt. Aus der abermals filtrirten Lösung wird der Kalk genau durch Oxalsäure ausgefällt. Die Lösung, auf dem Wasserbade, zum starken Syrup verdunstet. Die nach mehreren Versuchen erhaltenen Krystalle des Anhydrids werden auf Thonplatten getrocknet und aus dem Anhydrid krystallisirt (SCHEIBLER, B. 13, 2213). — Die freie Säure existirt nicht; die Salze zerfallen beim Behandeln mit Säuren, sofort das Anhydrid.

Das Anhydrid (Saccharin) $C_6H_{10}O_5$ bildet groÙe, bitter schmeckende Kry. Schmelzp.: 160—161° (S.). Flüchtig. 100 Thle. Wasser von 15° lösen 13 Thle. (P.); löslich in kochendem. Wird von HNO_3 wenig angegriffen; löst sich unzersetzt in Vit. reducirt FEHLING'sche Lösung nur bei anhaltendem Kochen. Löst beim Kochen unter Bildung von saccharinsaurem Salz. Das Na-, Ca- und Ba-Salz sind glasige Massen in Wasser äußerst löslich und daraus durch Alkohol als fadenziehende Massen gefällt. Das NH_3 - und K-Salz krystallisiren gut. Das Saccharin ist rechtsdrehend; $[\alpha]_D^{20} = +13.5$ (S.), die Salze aber linksdrehend. — Beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor liefert das Saccharin ein indifferentes, bei 203—204° siedendes, Oel.

XLVIII. Säuren $C_nH_{2n-2}O_6$.

1. Mesoxalsäure (Dioxymalonsäure) $C_3H_4O_6 = C(OH)_2(CO_2H)_2$. *Bildung.* Kochen von Alloxan oder Alloxansäure mit Baryt (LIEBIG, WOEHLER, A. 26, 298) oder Behandeln einer wässrigen Lösung von Amidomalonsäure mit Jod (BAEYER, A. 131). $C_3H_5NO_4 + J_2 + 2H_2O = C_3H_4O_6 + NH_4J + HJ$. Beim Behandeln von Dibromtraubensäure $C_3H_2Br_2O_3$ mit Silberoxyd (?) (WICHELHAUS, B. 1, 265). Beim Kochen von Dibrommalonsäure mit Barytwasser (PETRIEW, Z. 10, 72). — *Darstellung.* Man kocht 5 g alloxansaures Baryum in 1 Liter Wasser von 80°, erhitzt rasch zum Sieden und nach 5—10 Minuten, wo beim Erkalten mesoxalsaures Baryum auskrystallisirt. Es wird mit verd. Schwefelsäure zerlegt. Die Mutterlauge des Baryumsalzes säuert man mit Essigsäure an, fällt mit Bleizucker. Den Niederschlag zerlegt man mit Schwefelsäure (nicht mit H_2S), die freie Säure durch Baryumacetat und zerlegt das Baryumsalz genau mit Schwefelsäure (DEICHSEL, J. 1864, 640). — Zerfließliche Krystallnadeln. Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Aether. Schmelzp.: 115° (DEICHSEL); 108° (BÖTTINGER, A. 203, 140). Die concentrirte wässrige Lösung zersetzt sich bei längerem Kochen in CO_2 und Glyoxylsäure $C_2H_2O_3$. Die Säure reducirt ammoniakalische Silberlösung beim Erwärmen. Mesoxalsaures Silber zerfällt beim Kochen mit Wasser in Kohlensäure, Oxalsäure und Silber. $C_3H_2Ag_2O_6 = C_2H_2O_4 + Ag_2$. Natriumamalgam führt die Säure in Tartronsäure $C_4H_4O_6$ über (DEICHSEL). — Schwefelwasserstoff in eine mit Ag_2O versetzte Mesoxalsäurelösung geleitet, erzeugt CO_2 , Thioglykolsäure $C_2H_4SO_3$ und Thiodiglykolsäure $C_4H_6SO_4$ (BÖTTINGER). Die mesoxalsauren Salze sind, bis auf das Pb-, Ba- und Ag-Salz, in Wasser leicht löslich, in Alkohol unlöslich (DEICHSEL).

$(NH_4)_2C_3H_2O_6$. *Darstellung.* Die mit Ammoniak neutralisirte wässrige Lösung der Säure wird über Schwefelsäure verdunstet (PETRIEW). — Nadeln. Leicht löslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol. — DEICHSEL neutralisirte eine alkoholische Lösung der Säure mit Ammoniak und erhielt Krystallkörner $(NH_4)_2C_3H_2O_6$, d. h. wahrscheinlich mesoxalammonium. — $Na_2C_3H_2O_6$. Blättchen. — $CaC_3H_2O_6$. Pulver, sehr schwer löslich in Wasser (PETRIEW). Nach WICHELHAUS (B. 1, 265) ist das Calciumsalz $CaC_3H_2O_6 + 2H_2O$; es soll in Wasser leicht löslich sein und bei 100° in Wasser übergehen. Wahrscheinlich ist die von ihm (aus Dibrombrenztraubensäure und Silberoxyd) dargestellte Säure überhaupt keine Mesoxalsäure, sondern Tartronsäure $C_4H_4O_6$. — $BaC_3H_2O_6$. Krystallpulver, kaum löslich in kaltem Wasser, wenig in heißem, leicht in verd. Säuren löslich, lufttrocken $\frac{1}{2}H_2O$ (BÖTTINGER). Zersetzt sich bei 120° (PETRIEW). — $Pb_2C_3O_6 + H_2C$ unlöslich in Wasser. — $Ag_2C_3H_2O_6$. Amorpher Niederschlag, der bald in gelbliche, kaspische Nadeln übergeht. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser.

Aethylester $(C_2H_5)_2C_3H_2O_6$. Aus dem Silbersalz und Jodäthyl. — Oel, unlöslich in Wasser.

Diacetylmесoxalsäureester $C_{11}H_{16}O_8 = (C_2H_5)_2C_3(C_2H_3O)_2O_6$. *Bildung.* Aus Mesoxalsäureester und Chloracetyl (PETRIEW). — Lange Nadeln (aus Aether). Schmilzt unzersetzt bei 145°. Löst sich unter Zersetzung in Wasser. Schüttelt man das Oel mit schwachem alkoholischem Kali, so tritt Spaltung in Alkohol und Diacetylmесoxalsäure ein. Das Silber- und Bleisalz dieser Säure sind unlöslich in Wasser. Aus diesen Salzen abgeschiedene Diacetylmесoxalsäure krystallisirt, schmilzt bei 145°, löst sich leicht in Wasser und Alkohol. — $Ag_2C_7H_6O_8$.

Amid der Mesoxalsäure $C_3H_6N_2O_4 = (OH)_2C(CO.NH_2)_2$. *Bildung.* Aus Mesoxalsäureester und wässrigem Ammoniak (PETRIEW). — Gelbliche, zerfließliche Tafeln. Zersetzt sich stark an der Luft.

2. Säuren $C_4H_6O_6 = \begin{matrix} CH(OH).CO_2H \\ | \\ CH(OH).CO_2H \end{matrix}$

1. Gewöhnliche oder Rechtsweinsäure. *Vorkommen.* Sehr verbreitet in den Pflanzen (Früchten), theils frei, theils an Kali oder Kalk gebunden; in den Trauben, Amarinden, Vogelbeeren, Kartoffeln, Gurken, Ananas, schwarzem Pfeffer u. s. w. *Bildung.* Bei der Oxydation von Milchsäure mit Salpetersäure (LIEBIG, *J.* 113, 1), Traubensäure. Auch Rohrzucker, arabisches Gummi, Zuckersäure und Sorbin (DESSAIGNES, *J. Spl.* 2, 242) geben bei der Oxydation mit Salpetersäure Weinsäure und Traubensäure (HORNEMANN, *J.* 1863, 381); Stärke und Glukose (— KILIANI, *J.* 205, 175) geben so nur Weinsäure. Bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf eine alkoholische Lösung von Oxaläther (DEBIS, *J.* 166, 124). (So entsteht inaktive Weinsäure?).

Herstellung. Aus Weinstein und Weinhefe. Der Weinstein ist im Traubensaft gelöst enthalten. Er setzt sich bei der Gährung des Mostes ab, weil er in Alkohol unlöslich ist. Der freie Weinstein ist durch Farbstoffe und andere Beimengungen stark verunreinigt. Man reinigt ihn durch Umkrystallisiren aus Wasser. Er wird hierauf mit Kreide gekocht, wobei die Hälfte der Weinsäure als neutrales Kaliumsalz in Lösung geht. $2KH.C_4H_4O_6 + CaCO_3 = CaC_4H_4O_6 + K_2C_4H_4O_6 + CO_2 + H_2O$. Man setzt der Lösung Chlorcalcium zu und erhält dadurch alle Weinsäure als Calciumtartrat im Niederschlag. Letzterer wird mit Schwefelsäure zerlegt und die Weinsäure durch Thierkohle entfärbt.

Monokline Säulen. Spec. Gew. = 1,761 (SCHIFF, *J.* 113, 189). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, nicht in Aether. 100 Thle. Wasser lösen bei 22° 136,6 Thle. Weinsäure, diese Lösung hat ein spec. Gew. = 1,325 bei 16° (MAISCH, *J.* 1865, 392).

Spec. Gew. der wässrigen Weinsäurelösung bei 15°. 100 Thle. Lösung enthalten pTheile Weinsäure:

| | | | | | | |
|---------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|-------------|
| SCHIFF (<i>J.</i> 113, 189) p | 33 | 22 | 14,7 | 11 | 7,3 | 4,7 |
| Spec. Gew. | 1,1651 | 1,1062 | 1,0690 | 1,0511 | 1,0337 | 1,0167 |
| GERLACH (<i>J.</i> 1859, 44) p | 40 | 20 | 30 | 40 | 50 | 57,9 |
| Spec. Gew. | 1,0469 | 1,0909 | 1,1505 | 1,2079 | 1,2696 | 1,3220 |
| MAISCH Bei 16° p | 1 | 2,5 | 5 | 10 | 20 | 40 57,75 |
| Spec. Gew. | 1,0044 | 1,0114 | 1,023 | 1,047 | 1,097 | 1,200 1,325 |

1 Thl. Weinsäure löst sich in 2,06 Thln. 80procentigen Alkohols bei 15° (SCHIFF, 100 Thle. der Lösung in Aether halten 0,393 Thle., in Alkohol von 90° „ 20,16 Thle., in absolutem Alkohol 20,385 Thle. Weinsäure bei 15° (BOURGOIS, *Bz.* 29, 244). Eine Lösung von pGramm Weinsäure in 100 cem Wasser von 15° dreht die Polarisationssebene des Lichts nach rechts: $\alpha_D = 15,06$ (0,131 p. (LANDOLT, *B.* 6, 1075). Einfluss der Temperatur auf das Drehungsvermögen: KRECKE, *J.* 1872, 164. Mineralsäuren verkleinern die Rechtsdrehung der Weinsäure. In einem Gemisch von wasserfreiem Aether und Aceton zeigt die Weinsäure schwache Linksdrehung (LANDOLT, *B.* 13, 2329). — Einfluss der Borsäure auf das Drehungsvermögen der Weinsäure: BIOT, *J.* 1850, 169; — Verhalten gegen Borsäure: SCHIFF, *J.* 1879, 618. Weinsäure ist stark pyroelektrisch. — Weinsäure schmilzt bei 135° (SCHIFF, *J.* 125, 133), dabei die isomere Metaweinsäure übergehend. Bei 140–150° entweicht 1 Mol. Wasser, und entsteht Ditartrylsäure $C_{12}H_{10}O_{11}$, die bei weiterem Erhitzen in lösliches und endlich unlösliches Weinsäureanhydrid $C_4H_4O_6$ übergeht. Bei der Destillation von Weinsäure hält man im Destillat Brenztraubensäure $C_7H_6O_7$, Brenzweinsäure $C_7H_6O_8$, Essigsäure und Uvinsäure $C_7H_6O_9$. Daneben treten CO , CO_2 , Aldehyd, Aceton, Ameisensäure u. a. Körper auf (VÖLCKEL, *J.* 89, 57), und in sehr kleiner Menge Dipyrotartrylacetone $C_{12}H_{10}O_{11}$ (BOURGOIS, *Bz.* 29, 309). Dies ist eine aromatisch riechende Flüssigkeit, die bei 230° siedet. Dampfdichte = 5,18 (ber. = 4,84). Aeusserst wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol. Nimmt direkt Brom auf, verbindet sich nicht mit Disulfiden. Beim Erhitzen von Weinsäure oder deren Salzen bemerkt man einen charakteristischen Geruch nach gebranntem Zucker. Bei sehr langem Kochen von Weinsäure mit Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure entstehen Traubensäure, Mesoweinsäure und Brenzweinsäure (DESSAIGNES, *J. Spl.* 2, 244). Beim Erhitzen von Weinsäure mit $\frac{1}{2}$ Thl. Wasser auf 175° entstehen Traubensäure und wenig Mesoweinsäure; bei 195° wird mehr von der letzteren Säure gebildet (LUNGMANN, *J.* 1872, 515). Bei der Oxydation der Weinsäure mit Chromsäure, Bleisuperoxyd, Chamäleonlösung, Braunstein und Schwefelsäure entsteht Ameisensäure. Weinsäure reducirt die Lösungen edler Metalle aus ammoniakalischen Silberlösungen wird das Silber unter Spiegelbildung abgeschieden. Die Lösung hält Oxalsäure (CLAUS, *B.* 8, 350). Bei der Elektrolyse von Weinsäure tritt Essigsäure auf (KEKULÉ, *J.* 131, 88; BOURGOIS, *Bz.* 11, 405). $C_6H_8O_7 = C_2H_4O_2 + CO_2 + H_2$. PCl_5 erzeugt Chlormaleinsäurechlorid: $1. C_6H_8O_7 + COCl_2 = 4PCl_5 + C_6H_7Cl_5COCl_2 + 4POCl_3 + 4HCl$ und $11. C_6H_8O_7 + COCl_2 = C_6H_7Cl_5COCl_2 + 4HCl$. Weinsäure entsteht aus Weinsäureester und PCl_5 Chlormaleinsäureester. Weinsäure mit Nitrocol erwärmt, liefert ein Gasgemenge aus gleichen Volumen CO und CO_2 bestehend (ANSEL, *B.* 13, 356). Beim Erhitzen von Weinsäure mit 6–7 Thln. stark rauchender Schwefelsäure entweicht anfangs nur CO und zuletzt etwas CO_2 . Gleichzeitig entstehen Glykol-

säure, Brenztraubensäure und etwas Traubensäure (BOUCHARDAT, *Bl.* 34, 495). — Die Weinsäure ist zweibasich-vieratomig. Die Wasserstoffatome der beiden an CH gebundenen Hydroxyle werden nur ausnahmsweise durch Metalle (Zn, Pb..) vertreten. Dafür verbindet sich Weinsäure leicht mit Säuren: z. B. mit Salpetersäure. Bei der Einwirkung von (organischen) Säurechloriden entstehen Verbindungen der Weinsäure mit organischen Säuren. Mit Bromwasserstoffsäure verbindet sich Weinsäure zu Monobrombernsteinsäure (KEKULÉ, *A.* 130, 30). Jodwasserstoffsäure reducirt zu Aepfelsäure und dann zu Bernsteinsäure. — Weinsäure verhindert die Fällung von Kupferoxyd u. a. Metalloxyden aus alkalischer Lösung, und zwar vermag 1 Mol. Weinsäure 1 At. Kupfer in Lösung zu halten (STAEDELER, KRAUSE, *J.* 1854, 746). Es werden hierbei die Wasserstoffatome der beiden CH(OH)-Gruppen durch (1 At.) Kupfer vertreten z. B. $C_4H_2(O_2.Cu).(CO_2.K)_2$. — Bei der durch Spaltpilze bewirkten Gährung des weinsauren Kalks werden gebildet: Essigsäure, neben wenig Weingeist (FITZ, *B.* 12, 476), Propionsäure (DUMAS, MALAGUTI, LEBLANC, *A.* 64, 329), Buttersäure (LIMPRICHT, USLAR, *A.* 94, 321). Bei der durch Fäulnisbakterien bewirkten Gährung von Ammoniumtartrat entstehen CO_2 , Bernsteinsäure und daneben bloß Ameisensäure und Essigsäure; bei der gleichen Gährung des Calciumtartrates fehlt die Bernsteinsäure gänzlich (KOENIG, *B.* 14, 211).

Reaktionen der Weinsäure. Die Weinsäure ist durch die Eigenschaften ihres sauren Kaliumsalzes und neutralen Calciumsalzes charakterisirt. Freie Weinsäure giebt mit essigsaurem Kalium einen krystallinischen, schwerlöslichen Niederschlag von Weinstein. Die Entstehung desselben wird durch Reiben oder Zusatz von Alkohol befördert. — Chlorcalcium fällt aus der Lösung neutraler weinsaurer Salze weinsaures Calcium. Ammoniaksalze verzögern die Fällung. Der Niederschlag löst sich in kohlensäurefreier Natron- oder Kalilauge und fällt beim Kochen gelatinös nieder. Gypslösung giebt mit freier Weinsäure keinen Niederschlag, in der Lösung eines neutralen Alkalisalzes entsteht, nach einiger Zeit, eine geringe Fällung. — Bei Gegenwart von Borsäure prüft man auf Weinsäure mit Fluorkalium (BARFOED, *Fr.* 3, 292). — Wird zu einer Lösung von Weinsäure eine Lösung von Kobaltihexaminchlorid (Luterkobaltchlorid) $CoCl_3.6NH_3$ (1 Thl. Salz in 12 Thln. H_2O) und hierauf Natron- oder Kalilauge zugefügt und gekocht, so färbt sich die anfangs gelbe Lösung grün und dann blauviolett. (Unterschied der Weinsäure von Citronensäure, Aepfelsäure, Oxalsäure, Essigsäure u. s. w., bei deren Gegenwart alles Kobalt gefällt wird) (BRACE, *Fr.* 7, 349).

Bestimmung der Weinsäure (und Citronensäure) in Fruchtsäften, Weinstein u. s. w.: FLEISCHER, *Fr.* 13, 328.

Bestimmung der Weinsäure, des Weinsteins und Kalis im Wein: BERTHELOT, FLEURIEU, *Fr.* 3, 216; KISSEL, *Fr.* 8, 409.

Bei der Werthbestimmung des Weinsteins durch Glühen desselben und Titriren der gebildeten Potasche ist das Glühen im bedeckten Platintiegel vorzunehmen und zwar nur so lange, als noch empyreumatische Produkte auftreten (VOGEL, BRACE, *Fr.* 7, 149). — Verfahren bei Gegenwart von Calciumtartrat und Gyps im rohen Weinstein: SCHEURER-KESTNER, *Bl.* 29, 451.

Anwendung der Weinsäure: in der Medicin (Brausepulver), Färberei (Aetzbein für Türkisch-Roth).

$(NH_4)_2.C_4H_4O_6$. Monokline Säulen; krystallisirt bei Gegenwart von (inaktivem) äpfelsaurem Ammoniak rhombisch (PASTEUR, *J.* 1854, 395). Spec. Gew. = 1,566 (SCHIFF, *A.* 112, 89) = 1,523 (BUGNET, *J.* 1861, 15). Spec. Drehungsvermögen $[\rho]_D = 34,26^\circ$ (LANDOLT, *B.* 6, 1070). — $NH_4.H.C_4H_4O_6$. Löslich in 45,6 Thln. Wasser von 15° (PASTEUR). Krystallisirt nach PASTEUR (*J.* 1853, 415) monoklin, nach HAHN (*J.* 1859, 286) rhombisch. Spec. Gew. = 1,680 (SCHIFF, *A.* 112, 89) $[\rho]_D = 25,65^\circ$ (LANDOLT). Verbindet sich mit dem sauren Ammoniaksalz der aktiven Aepfelsäure nach gleichen Aequivalenten. Die Verbindung löst sich in 11,8 Thln. Wasser von 15° (PASTEUR, *J.* 1853, 417). — Weins. Hydroxylamin $(NH_2O)_2.C_4H_6O_6$. Sehr dünne Blätter (LOESSEN, *A. Spl.* 6, 233). — $Li_2.C_4H_4O_6$. $[\rho]_D = 35,84^\circ$ (LANDOLT): — $Li.H.C_4H_4O_6 + H_2O$. Kleine rhombische Krystalle (SCHABUS, *J.* 1854, 396; DULK, *A.* 2, 47). $[\rho]_D = 27,6^\circ$ (LANDOLT). — $Na_2.C_4H_4O_6 + 2H_2O$ (DUMAS, PIRIA, *A.* 44, 80). Nadeln oder rhombische Säulen. Spec. Gew. = 1,794 (BUGNET). Löslich in 3,46 Thln. Wasser von 6° ; in 2,28 Thln. bei 24° ; in 1,75 Thln. bei 38° ; in 1,5 Thln. bei $42,5^\circ$ (OSANN). $[\rho]_D = 30,85^\circ$ (LANDOLT). Spec. Gew. der wässrigen Lösung (bei $19,5^\circ$)

| | | | | |
|---------------------------|-------|-------|-------|-------|
| Thle. wasserhaltiges Salz | 5 | 10 | 15 | 20 |
| in 100 Thln. Lösung | | | | |
| Spec. Gew. | 1,030 | 1,060 | 1,093 | 1,125 |

(KREMERS, *Fr.* 8, 291). — $Na.H.C_4H_4O_6 + H_2O$. Rhombische Säulen (DUMAS, PIRIA, *A.* 44, 80). $[\rho]_D = 23,95^\circ$ (LANDOLT). — $Na.NH_4.C_4H_4O_6$. Rhombische Säulen. Spec. Gew. = 1,58 (MITSCHERLICH, *B.* 14, 211).

288), = 1,587 (SCHIFF). $[\rho]_D = 32,65^\circ$ (LANDOLT). 100 Thle. einer wässrigen bei 0° halten 21,2 Thle. krystallisiertes Doppelsalz (PASTEUR, J. 1849, 309). Hemiëdrie stalle und Bildung derselben aus traubensaurem Ammoniaknatrium: PASTEUR. Aus einer ten Lösung des letzteren Salzes wird durch einen Krystall von rechtsweinsaurem Ammoniak dieses Salz ausgeschieden. Nimmt man einen Krystall vom Doppelsalz der Linkswein- wird linksweinsaures Ammoniaknatrium abgeschieden (GERNEZ, J. 1866, 404). — $Na.Li.C_4H_4O_6$ (DULK). — $K_2.C_4H_4O_6 + \frac{1}{2}H_2O$ (DUMAS, PIRIA; BERLIN, A. 64, 358). Monokline Kry- STEUR; MARIGNAC, J. 1855, 472). RAMMELSBURG (J. 1855, 472) erklärt die Krystalle biach. Spec. Gew. = 1,973 (SCHIFF), = 1,960 (BUGNET). Spec. Gew. der wässrigen bei $19,5^\circ$ (KREMER):

| wasserhaltigen Salzes | 5 | 15 | 25 | 35 | 45 | 55 | 65 |
|-----------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 100 Thln. Lösung | | | | | | | |
| Spec. Gew. | 1,032 | 1,097 | 1,170 | 1,249 | 1,335 | 1,426 | 1,533 |

der wässrigen Lösung: LEGRAND, A. 17, 35. Löslich in 0,75 Thln. Wasser von 2° ; Thln. bei 14° ; in 0,63 Thln. bei 23° ; in 0,47 Thln. Wasser bei 64° (OSANN). $[\rho]_D = 28,48^\circ$ r). — Wird in der Medicin angewandt. — $KH.C_4H_4O_6$ (Weinstein). Vorkommen. In trauben und Tamarinden. — Darstellung. Der beim Gähren des Mostes sich absetzende ist stark verunreinigt. Durch Lösen in heißem Wasser, Zusatz von Thon und Klären mit wird er gereinigt. Er enthält dann noch weinsauren Kalk, von dem man ihn durch Um- iren aus heißem, salzsäurehaltigem Wasser befreit. Oder man behandelt ihn mit Soda die Lösung mit verd. Schwefel- oder Salzsäure. — Rhombische Krystalle (SCHABUS, 377). Spec. Gew. = 1,943 (SCHABUS), = 1,973 (SCHIFF), = 1,956 (BUGNET). 100 Thle. üen:

| 0° | 5° | 10° | 15° | 20° | 25° | 30° | 35° | 40° | 50° | 60° | 70° | 80° | 90° | 100° |
|-----------|-----------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|-------------|
| 0,32 | — | 0,40 | — | 0,57 | — | 0,90 | — | 1,31 | 1,81 | 2,40 | 3,20 | 4,50 | 5,70 | 6,90 |
| 244 | 0,300 | 0,370 | 0,453 | 0,553 | 0,670 | 0,805 | 0,960 | 1,130 | — | — | — | — | — | — |
| 141 | 0,175 | 0,212 | 0,253 | 0,305 | 0,372 | 0,460 | 0,570 | 0,710 | | | | | | |

ALLUARD, J. 1864, 94; II nach CHANCEL, J. 1865, 830. Nr. III giebt die Löslich- Weinstens in Wasser mit $10,5^\circ$ Alkohol an, nach CHANCEL. Nach KISSEL (Fr. 8, 410) 1 Thl. Weinstein in 230,1 Thl. Wasser von 10° ; in 203, 1 Thl. von 15° ; in 162,1 22° ; — 1000 cem einer Lösung in 6procentigem Alkohol halten bei 12° 3,14 g i: in 8procentigem Alkohol 2,781; in 9procentigem 2,647; in 10procentigem 2,489; in tigem 2,253 g Weinstein. Weinsäure vermindert die Löslichkeit in 10procentigem Alkohol 1, Essigsäure sehr wenig. — $[\rho]_D = 22,61$ (LANDOLT). — Anwendung des Weinstens: medicin (Cremor tartari). Färberei, zum Verzinnen, Darstellung von schwarzem und Tuss. — $K.NH_4.C_4H_4O_6$. Monokline Krystalle (DULK; DUMAS, PIRIA). Spec. Gew. = 1,700 . — $[\rho]_D = 31,11^\circ$ (LANDOLT). — $K.Li.C_4H_4O_6 + H_2O$ (DULK). Rhombische Krystalle OVICH, J. 1860, 251). — $K.Na.C_4H_4O_6 + 4H_2O$ (Seignettesalz, Rochellesalz). 672 vom Apotheker Seignette in Rochelle entdeckt. Große rhombische Säulen. w. = 1,767 (SCHIFF) = 1,790 (BUGNET). Das krystallisierte Salz löst sich in 1,70 wasser von 6° (FRESSENIUS, A. 53, 234). Spec. Gew. der wässrigen Lösung bei $19,5^\circ$ 8)

| wasserhaltigen Salzes | 5 | 10 | 20 | 30 | 40 | 50 | 55 |
|-----------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 100 Thln. Lösung | | | | | | | |
| Spec. Gew. | 1,025 | 1,050 | 1,105 | 1,162 | 1,224 | 1,287 | 1,321 |

$3,67^\circ$ (LANDOLT). — Anwendung: in der Medicin (gelindes Abführmittel). — $Rb.H.C_4H_4O_6$ J. 1862, 122). Rhombische Prismen (COOKE, J. 1864, 390). Löslich in 84,5 Thln. on 25° und in 8,5 Thln. siedendem Wasser (Trennung des Cäsiums vom Rubidium. — $H_4O_6 + 4H_2O$. Rhombische Krystalle (PICCARD, J. 1862, 125). — $Ca.H.C_4H_4O_6$ (ALLEN). he Krystalle (COOKE). Löslich in 10,3 Thln. Wasser von 25° und in 1,02 Thln. i Wasser.

$H_4O_6 + 3H_2O$. Mikroskopische Krystalle (ATTERBERG, H. 21, 162); — $Be.K_2.C_4H_4O_6 + DCZYNSKI, Z. 1871, 277). Durch Kochen von Weinstein mit Beryllerdehydrat. — Prismen. $H_4O_6 + 4H_2O$ (DULK). 100 Thle. Wasser von $15,6^\circ$ lösen 0,81 Thle. Salz. $[\rho]_D = 35,86^\circ$ r). — $Mg.H.C_4H_4O_6$, (DULK). 100 Thle. Wasser von $15,6^\circ$ lösen 1,893 Thle. Salz. — $O_6 + 3H_2O$. Aus Magnesiälösung, Weinsäure und überschüssigem Ammoniak (MAYER, 166). — Krystallpulver, löslich in 4100 Thln. kaltem, reinem oder ammoniakhaltigem leichter in Ammoniaksalzen. — $Mg.Na_2(C_4H_4O_6)_2 + 10H_2O$ (DULK), Monokline Kry- $Mg.K_2(C_4H_4O_6)_2 + 8H_2O$ (DULK). — $Ca.C_4H_4O_6 + 4H_2O$. Vorkommen. In den Sen- n, Weintrauben. — Krystallpulver oder rhombische Oktaeder. 1 Thl. löst sich in 350 henden, und in 1210 Thln. kalten Wassers (CASSELMANN, J. 1855, 475); 1 Thl. des igen Salzes löst sich in 352 Thln. siedenden Wassers und in 6265 Thln. Wasser von$

15° (MOHR, J. 1865, 393). Leicht löslich in kalter Kali- oder Natronlauge, daraus beim Kochen niederfallend. Löslich in weinsauren Alkalien und in Ammoniaksalzen (BRETT, A. 23, 133). — Weinsteinlösung setzt sich beim Digeriren mit Gyps nach der Gleichung um: $\text{CaSO}_4 + \text{KH.C}_4\text{H}_4\text{O}_6 = \text{Ca.C}_4\text{H}_4\text{O}_6 + \text{KHSO}_4$ (BUSSY, BUIGNET, J. 1865, 829). (Gypsen des Mostes: CHANCEL, J. 1865, 830). — $\text{Ca}(\text{HC}_4\text{H}_4\text{O}_6)_2$ (DULK). Rhombische Krystalle. 100 Thle. Wasser von 15,6° lösen 0,71 Thle. Salz. — $\text{Sr.C}_4\text{H}_4\text{O}_6 + 4\text{H}_2\text{O}$. Kleine rhombische Tafeln. Löslich in 147,8 Thln. Wasser von 15,6° (DULK). Krystallisirt mit $3\text{H}_2\text{O}$ monoklin (MARIGNAC, J. 1859, 286). — $\text{Sr}(\text{NH}_4)_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_2 + 12\text{H}_2\text{O}$. Rhombische Krystalle (MARIGNAC). — $\text{SrNa}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. Löslich in 1,4 Thln. Wasser von 15,6° (DULK). — $\text{Sr.K}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ (DULK). — $\text{Ba.C}_4\text{H}_4\text{O}_6 + \text{H}_2\text{O}$ (DULK). Das anfangs amorph niederfallende Salz löst sich in 83 Thln. Wasser. Es wird bald krystallinisch und löst sich dann in 1300 Thln. Wasser (VOGEL, REISCHATER, J. 1859, 288). — $\text{Ba.Na}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ (DULK); — $\text{Ba.K}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ (DULK). — $\text{Zn.C}_4\text{H}_4\text{O}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$. Aus Zinkacetat und Weinsäure (SCHIFF, A. 125, 146) oder beim Kochen von Weinsäure mit Zink (FRISCH, J. 1866, 401). — Krystallmehl. — $\text{Zn}_2.\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Durch längeres Kochen von Zink, Weinsäure und Kalilauge und Neutralisiren mit Salpetersäure (FRISCH). — Pulver, unlöslich in Wasser, Weinsäure und Ammoniaksalzen.

$\text{Na}(\text{BO}).\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$; — $\text{Na}_2(\text{BO}).\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$; — $\text{Na}_2(\text{BO})_2.\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ (DUVE, J. 1869, 540). — $\text{K}(\text{BO}).\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$. Durch Sättigen von Weinstein mit Borsäure (SOUBEIRAN; DUVE). Giebt beim Neutralisiren mit Potasche $\text{K}_2(\text{BO}).\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ (bei 120°) (DUVE). — $\text{K}_2(\text{BO})_2.\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ (bei 120°). Aus $\text{K}_2.\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$, Borsäure und Weingeist (DUVE). — $\text{K}_2(\text{BO}).\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 + \text{Na}(\text{BO}).\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ (DUVE). Der officinelle Boraxweinstein (Tartarus boraxatus) wird durch Eindampfen einer mit Weinstein versetzten Boraxlösung erhalten. Derselbe ist augenscheinlich ein Gemenge. — $\text{Ba}(\text{BO}).\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ (bei 100°) $\text{Ba}(\text{BO})_2.\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ (DUVE). — $\text{Yt}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_2(\text{OH}) + 3\text{H}_2\text{O}$ (?) (CLÈVE, HOEGLUND, B. 18, 296). $\text{Ce}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_3 + 9\text{H}_2\text{O}$ (?) (CZUDNOWICZ, J. 1861, 189). — $\text{Ti}_2.\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$; — $\text{Ti.H.C}_4\text{H}_4\text{O}_6$. Wenig leicht löslich als das neutrale Salz (KUHLMANN, A. 126, 77). — $\text{La}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ (CLÈVE, B. 21, 202); hält $9\text{H}_2\text{O}$ (CZUDNOWICZ, J. 1860, 128). — $\text{Th}_3(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_4(\text{OH})_4 + 5\text{H}_2\text{O}$ (?) (CLÈVE, B. 21, 122); — $\text{Th}_2.\text{K}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_3$ (CLÈVE). — $\text{Sn.C}_4\text{H}_4\text{O}_6$. In Wasser lösliche Krystalle (BOURQUET, A. 64, 278). — $\text{Pb.C}_4\text{H}_4\text{O}_6$. Aus Bleiacetat oder -nitrat und Weinsäure (BERZELIUS). — Krystallpulver; spec. Gew. = 3,871 (ROSE). — $\text{Pb}_2.\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 + \text{H}_2\text{O}$. Beim Kochen der Lösung des Salzes $\text{Pb.C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ in Ammoniak (ERDMANN, A. 21, 14). Entsteht auch bei 8—12stündigem Kochen von Bleizucker mit Weinstein (HEINTZ, J. 1860, 261; FRISCH, J. 1866, 400). Verliert bei 130° das Krystallwasser (SCHIFF, J. 1862, 304). Völlig unlöslich in Wasser, Essigsäure, Ammoniaksalzen, leicht löslich in Kalilauge. — $\text{Pb}_3(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_2$. Bei 3—4stündigem Kochen von Bleizucker mit Weinstein (FRISCH).

$(\text{NH}_4)(\text{AsO}).\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Bildung: Durch Lösen von As_2O_3 in kochendem $\text{NH}_4.\text{HC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ (MITSCHERLICH; WERTHER, J. pr. 32, 409). Rhombische Krystalle (MARIGNAC, J. 1859, 286). — $2[\text{Sr}(\text{AsO}_2)(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_2] + \text{NH}_4.\text{NO}_3 + 12\text{H}_2\text{O}$. Große rhombische Krystalle (MARIGNAC). — $(\text{SbO})_2.\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 + \text{H}_2\text{O}$. Man fällt die Lösung von Antimonoxyd in Weinsäure mit Alkohol (BERZELIUS). — Körniger Niederschlag. Verliert bei 100° das Krystallwasser. Geht bei 190° in $\text{Sb}(\text{SbO}).\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ über. — $\text{Sb}.\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6(\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_6) + 3\text{H}_2\text{O}$ (?) Beim Abdampfen einer Lösung von Antimonoxyd in Weinsäure (PELIGOT, A. 64, 282). Rhombische, zerfließliche Krystalle. Geht bei 160° in $\text{Sb}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)$ über. (?) — Eine isomere (?) Verbindung entsteht beim Zerlegen des Antimonoxydhydrats durch H_2SO_4 (CLARKE, STALLO, B. 13, 1788). Die Lösung dieser Verbindung scheidet beim Erwärmen $\text{Sb}(\text{OH})_3$ ab. — $\text{NH}_4(\text{SbO}).\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Rhombische Krystalle (DUMAS, PIRIA). Krystallisirt auch mit $2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ (BERLIN, A. 64, 359). — $\text{Na}(\text{SbO}).\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ (DUMAS, PIRIA). — $\text{K}(\text{SbO}).\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} = \text{KO.Sb}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6) + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ (CLARKE, STALLO). (Brechweinstein, Tartarus emeticus, Tartarus stibiatus.) Darstellung. Man digerirt 4 Thle. arsenfreies Antimonoxyd (durch Fällen von SbCl_3 mit Wasser und Digeriren des Niederschlages mit Soda bereitet) mit 5 Thln. kalk- und eisenfreiem Weinstein und 50 Thln. Wasser. Rhombische Oktaeder. Verliert bei 100° das Krystallwasser (LIEBIG, A. 26, 132) und geht bei 200—220° in $\text{K.Sb.C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ über (DUMAS, PIRIA). Hierbei tritt keine Veränderung der Weinsäure ein. Das getrocknete Salz ist $\text{CO}_2.\text{K.C}_2\text{H}_2\text{O}_2 \backslash \text{Sb}$ (SCHIFF). Spec. Gew. = 2,607 (SCHIFF).

CO_2 /
= 2,588 (BUIGNET). Löslich in 19 Thln. Wasser bei 8,7°; in 12,6 Thln. bei 21°; in 8,2 Thln. bei 31°; in 5,5 Thln. in 50°; in 3,2 Thln. bei 75° (BRANDES). Unlöslich in Weingeist. — $\text{K}(\text{SbO}).\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 + \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6 + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ (KNAPP, A. 32, 76); — $\text{K}(\text{SbO}).\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 + 3\text{KH.C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ (KNAPP). — $2\text{K}(\text{SbO}).\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 + \text{Na.NO}_3$ (MARTENSON, J. 1869, 539). — $\text{Rh}(\text{SbO}).\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ isomorph mit Brechweinstein (GRANDEAU, J. 1863, 184). — $\text{Be}_3\text{Sb}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_3$ (TOCZYNSKI, Z. 1871, 277). — $4\text{Ca}(\text{SbO})_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_2 + \text{Ca.NO}_3)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ (MARIGNAC, J. 1859, 287). — $\text{Sr}(\text{SbO})_2.\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ (KESSLER, A. 68, 334). — $\text{Sr}(\text{SbO})_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_2 + \text{Sr}(\text{NO}_3)_2 + 12\text{H}_2\text{O}$ (KESSLER). Krystall hexagonal (MARIGNAC). — $\text{Ba}(\text{SbO})_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_2 + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ (DUMAS, PIRIA; BERLIN). — $\text{Cd}(\text{SbO})_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ (SCHIFF, A. 104, 328). — $\text{Pb}(\text{SbO})(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6) + 4\text{H}_2\text{O}$ (DUMAS, PIRIA). — $\text{Bi}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_3 + 6\text{H}_2\text{O}$ (SCHNEIDER, A. 88, 260); — $\text{Bi.K.C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ (bei 100°) (SCHWAB).

A. 61, 244). Giebt beim Fällen mit Wasser ein basisches Salz, $BiK.C_4H_4O_6 + H_2O$ (bei 200°) (FRISCH, J. 1866, 401).

$H_4O_6(OH)_2$ (SCHIFF, A. 124, 171); — $K(CrO)_2.C_4H_4O_6 + 3H_2O$ (MALAGUTI, A. — $Di(C_4H_4O_6)_2 + 6H_2O$ (CLÈVE, *Bl.* 21, 252). — $UO_2(C_4H_4O_6)$ (?) (RAMMELSBURG, — $(UO_2)_2.C_4H_4O_6 + 3H_2O$ (PELIGOT, A. 56, 231); — $K_2(UO_2)_2(C_4H_4O_6)_2$ (bei 200°) 1866, 401). — $(SbO)_2(UO_2)_2.C_4H_4O_6 + 8H_2O$ (PELIGOT). — $Mn.K_2(C_4H_4O_6)_2 + xH_2O$ (?) J. 1854, 396). — $(MnO)_2K.C_4H_4O_6 + 4H_2O$ (DESCAMPS, Z. 1870, 317). — $Fe.C_4H_4O_6$. Wasser von $15,6^\circ$ lösen, 0,877 Thle. Salz (DULK, A. 2, 62). *Darstellung*: MÉHRT, J. — $Fe_2(C_4H_4O_6)_3$ (DULK). Verhalten: LUDWIG, J. 1861, 434. — $(FeO)_2(NH_4)_2(C_4H_4O_6)_2$ (MÉHRT). — $(FeO).K.C_4H_4O_6$ (bei 100°) (SOUBEIRAN, CAPITAINE, A. 34, 204). — I_2O_5 (?) und andere Salze: WITTSTEIN, *Berz.* J. 25, 336. — Der officinelle, zu n benutzte Eisenweinstein (Tartarus ferratus, Tartarus martiatus) wird durch von Weinstein mit Eisenfeilspänen und Wasser bereitet. Er ist wahrscheinlich wein- isenoxydulkalium. — $Ni.K_2(C_4H_4O_6)_2$ (bei 100°) (FABIAN, A. 103, 248). — $+ 3H_2O$. Durch Fällen von Kupferlösung mit neutralem weinsaurem Alkali (DUMAS, hellgrünes Pulver, löslich in 310 Thln. kochenden und 1715 Thln. kalten Wassers, A. 52, 301). — Aus der Lösung des Salzes in Ammoniak scheidet sich die amorphe g $Cu.C_4H_4O_6 + 4NH_3$ ab. Diese Verbindung geht bei 110° in $Cu.C_4H_4O_6 + 2NH_3$ und n $Cu.C_4H_4O_6$ über (SCHIFF, A. 123, 46). — $Cu_2.C_4H_4O_6 + Cu.Na_2.C_4H_4O_6 + 7H_2O$. — Weinsaures Kupferoxydkali und Chlor: MILLON, J. 1862, 216. — $Ag.SbO(C_4H_4O_6)$ TRIA, A. 44, 90).

isäuremethylester $C_6H_{10}O_6 = (CH_3)_2.C_4H_4O_6$. *Darstellung*. Ein kaltgehaltenes gleicher Theile Weinsäure und Holzgeist wird mit HCl gesättigt, durch die nach n abgegossene Flüssigkeit trockne Luft geleitet und der Rückstand, unter stark tem Druck, auf 100° erwärmt. Das Zurückbleibende wird noch zweimal in Weise mit Holzgeist und HCl behandelt und der gebildete Ester endlich im fraktionirt. (ANSCHÜTZ, PICTET, B. 13, 1176). — Krystallinisch. Bleibt sehr sig. Schmelzp.: 48° . Leicht löslich in Alkohol, CHCl₃, Benzol. Siedep.: 280° ; 23 mm. Spec. Gew. = 1,3403 bei 15° (im flüssigen Zustande). Rechtsdrehend. 1,83 flüssig (B. 13, 1538).

ylweinsäure $C_5H_8O_6 = CH_3.H.C_4H_4O_6$. *Bildung*. Beim Kochen von Wein- Holzgeist (GUERIN, A. 22, 248). — Säulen. — $K.CH_3.C_4H_4O_6$ (GUERIN; DUMAS, 44, 83); — $Ba(CH_3.C_4H_4O_6)_2$ (GUERIN; DUMAS, PELIGOT).

ylester $C_5H_{10}O_6 = (C_2H_5)_2.C_4H_4O_6$. *Darstellung*. Wie bei Methylester (AN- PICTET; vgl. LANDOLT, A. 189, 324). — Flüssig. Siedep.: 280° ; 162° bei 19 mm Spec. Gew. = 1,2097 bei 14° (A., P.); 1,1989 bei 20° (L.). $[\alpha]_D = +7,47$ (A. 1538). Bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf eine Lösung des Esters Alkohol entsteht äthylweinsaures Natrium und wenig einer Säure $C_4H_8O_6$ (?) , EGHIS *Z.* 7, 150). Verhalten einer Benzollösung des Esters gegen Natrium: A. Spl. 5, 293.

ylweinsäure $C_5H_8.H.C_4H_4O_6$. *Darstellung*: Man lässt die Lösung von Weinsäure viel kochenden absoluten Alkohols in einer Retorte bei $60-70^\circ$ auf $\frac{2}{3}$ verdunsten, mit Wasser und lässt freiwillig krystallisiren (GUERIN). — Schiefe, rhombische, sehr be Säulen. Schmelzp.: 90° . — $K.C_2H_5.C_4H_4O_6$. Rhombische Säulen, löslich in . Wasser von $23,5^\circ$. — $Ca.A_2 + 5H_2O$. — $Ba.A_2 + 2H_2O$. Rhombische Säulen, löslich hln. Wasser von 23° ; in 0,78 Thln. kochendem. Unlöslich in absol. Alkohol. — $Pb.A_2$. schwer löslich in kaltem Wasser (PETRIEW, EGHIS). — $Ag.A$. (GUERIN).

nalpropylester $C_{10}H_{18}O_6 = (C_3H_7)_2.C_4H_4O_6$. Flüssig. Siedep.: 303° ; 181° im. Spec. Gew. = 1,1392 bei 17° . $[\alpha]_D = +12,00$ (ANSCHÜTZ, PICTET, B.

mylweinsäure $C_6H_{11}.H.C_4H_4O_6$. *Bildung*. 150 Thle. Weinsäure und 88 Thle. werden einige Tage bei 130° digerirt (BREUNLIN, A. 91, 314; vgl. BALARD, A. — Warzen, leicht löslich in Alkohol, schwerer in Aether, sehr schwer in Wasser. $H_4O_6 + H_2O$. — $Ca.A_2$ (bei 100°). — $Ba.A_2 + 2H_2O$. Blättchen. — $Pb.A_2$. — $Ag.A$.

eriniweinsäure $C_7H_{12}O_6 = C_2H_5(OH).C_4H_4O_6(OH)O$. *Bildung*. Bei 40 stün- hitzen gleicher Theile Weinsäure und Glycerin auf 100° (DESPLATS, J. 1859, 500). ische Säure. Die Salze sind fast alle in Wasser löslich.

erindiweinsäure $C_8H_{14}O_6 = C_2H_5(OH).(C_4H_4O_6)_2(OH)O$. *Bildung*. Bei em Erhitzen gleicher Theile Weinsäure und Glycerin und einer gewissen Menge uf 100° (DESPLATS). — Zweibasische Säure.

glycerindiweinsäure $C_{11}H_{14}O_{11} = C_2H_5(C_4H_4O_6)_2(OH)O_2$. *Bildung*. Aus e und Glycerin bei 140° (D.). — Einbasisch.

Glycerintriweinsäure $C_{15}H_{22}O_{19} = C_3H_5(OH)(C_4H_4O_4)_3(OH)_4O_7$. *Bildung* 1 Thl. Glycerin und 20 Thln. Weinsäure bei 140° (D.). — Vierbasisch.

Erythritweinsäure $C_{17}H_{18}O_{14} = C_4H_6(OH)O_2(C_4H_4O_4)_2(OH)_3$. *Bildung*. Aethrit $C_4H_{10}O_4$ und Weinsäure bei 100° . (BERTHELOT, *A. ch.* (3) 54, 84). — Dreisäure. — $Ca_3(C_{17}H_{18}O_{14})_2 + 3H_2O$.

Quercitweinsäure $C_{22}H_{32}O_7$. *Bildung*. Aus Quercit und Weinsäure bei 110° . *Darstellung*. Wie bei Mannitweinsäure (BERTHELOT, *Chim. org.* 2, 220). — $Ca_3(C_{22}H_{32}O_7)_2 + 2H_2O$ (bei 110°).

Pinitweinsäure $C_{30}H_{36}O_{35}$. *Bildung*. Beim Erhitzen von Pinit mit Wasser auf $110-120^\circ$ (BERTHELOT). — $Ca_3.C_{30}H_{36}O_{35}$ (bei 110°).

Mannitweinsäure $C_{30}H_{36}O_{35}$. *Bildung*. Bei 5stündigem Erhitzen gleich Mannit und Weinsäure im offenen Gefäße auf $100-120^\circ$ (BERTHELOT, *A. ch.* 330). Man behandelt das Produkt mit Wasser und $CaCO_3$ in der Kälte, filtrirt aus dem Filtrat durch Alkohol das Calciumsalz. — Die freie Säure zerfällt beim Erhitzen mit Wasser allmählich in Weinsäure und Mannit. Die Salze spalten sich beim Erhitzen mit Aetzkalk in Weinsäure und Mannitan, resp. Mannit.

$C_{30}H_{36}O_{35}.Mg_3.4MgO + 30H_2O$. — $C_{20}H_{30}O_{35}.Ca_3 + 6H_2O$. Weißes Pulver, leicht in Wasser, unlöslich in Alkohol.

Dulcitweinsäure $C_{14}H_{20}O_{15}$. *Darstellung*. Wie Mannitweinsäure (BERTHELOT, *A. ch.* 1857, 506). — $Ca(C_{14}H_{19}O_{15})_2 + 4H_2O$ (bei 110°).

Glukosediweinsäure $C_{14}H_{18}O_{15}$. *Bildung*. Aus Rohrzucker und Weinsäure (BERTHELOT, *Chim. organ. synth.* 2, 295). — $C_{14}H_{16}O_{15}.Ca + H_2O$.

Glukosetetraweinsäure $C_{22}H_{28}O_{25}$. *Vorkommen*. In den reifen Trauben (BERTHELOT, *A. ch.* [3] 54, 78). — *Darstellung*. Durch 1—2tägiges Erhitzen gleich Glukose und Weinsäure auf 120° . — $C_{22}H_{22}O_{25}.Mg_2.2MgO + 5H_2O$ (bei 110°). — $C_{22}H_{22}O_{25}.Pb$ (bei 110°). — $C_{22}H_{24}O_{25}.Pb$ (bei 110°).

Milchzuckerweinsäure. Unter nicht genau festgestellten Umständen erhalten BERTHELOT (*A. ch.* [3] 54, 82) 2 verschiedene Säuren. Dieselben entsprechen wohl nicht Milchzucker, sondern dessen Umwandlungsprodukten (Glukose oder Galaktose).

1) $C_{22}H_{36}O_{28}.Ca_3 + 4H_2O$ (bei 110°). — 2) $C_{17}H_{24}O_{19}.Ca + H_2O$ (bei 110°). FEHLING'sche Lösung. Wird von Salpetersäure zu Schleimsäure oxydirt.

Weinsaures Asparagin krystallisirt leicht (Unterschied von Linksw. (PASTEUR, *J.* 1853, 419).

Salpetersaure Weinsäure (Nitroweinsäure) $C_4H_4N_2O_{10} = C_2H_2(NO_2)_2$. *Darstellung*. Man löst pulverisirte Weinsäure in $4\frac{1}{2}$ Thln. rauchender Salpetersäure, verdünnt die Lösung mit dem gleichen Volumen Vitriolöl und trocknet den kleisterigen Niederschlag auf porösen Platten. Zur Reinigung löst man die Säure in lauwarmem Wasser, erkaltet auf 0° und krystallisirt sie dann noch aus Aether um (DESSAIGNES, *A.* 82, 362; *D.* 10, 1789) — Seidenartige, sehr unbeständige Krystalle. Die wässrige Lösung zerfällt schon einige Grade über 0° , dabei CO_2 und NO entwickelnd und in Oxal- und Tartronsäure $C_3H_4O_5$ übergehend. Die Lösung der Nitroweinsäure in absolutem Alkohol ist beständiger. Beim Kochen mit Alkohol (spec. Gew. 0,925) entsteht Oxalweinsäure (DEMOLE). — Von Schwefelammonium wird Nitroweinsäure in Weinsäure übergeführt. — $NH_4.H.C_4H_2N_2O_{10}$. — $Ag_2.C_4H_2N_2O_{10} + H_2O$ (DESSAIGNES, *J.* 1857, 30).

Nitroweinsäureester $C_8H_{12}N_2O_{10} = (C_2H_5)_2.C_4H_2(NO_2)_2O_6$. *Bildung*. Durch Erhitzen von Weinsäureester in einem Gemisch von starker Salpetersäure und Vitriolöl mit Wasser (HENRY, *B.* 3, 532). — Prismen oder Nadeln. Schmelzp.: $45-48^\circ$ (spec. Gew. bei 15° im flüssigen Zustande) = 1,2778. Wird von Alkalien (oder Schwefelammonium) in Salpetersäure, Weinsäure und Alkohol zerlegt.

Acetylweinsäureester $C_{10}H_{16}O_7 = (C_2H_5)_2.C_4H_3(C_2H_3O)_2O_6$. *Bildung*. Aus Weinsäureester und 1 Mol. Chloracetyl (PERKIN, *A. Spl.* 5, 283). — Oel, schwerer als Wasser und darin etwas löslich. Nicht unzersetzt flüchtig.

Diacetylweinsäure $C_8H_{10}O_8 = H_2.C_4H_2(C_2H_3O)_2O_6$. *Bildung*. Bei anhaltendem Kochen von Weinsäure mit (3 Thln.) Chloracetyl entsteht Diacetylweinsäure in Form von Krystallen $C_8H_8O_7$ (PILZ, *J.* 1861, 368; PERKIN, *A. Spl.* 5, 287). Dieses bildet prismatische Krystalle. Schmelzp.: 135° (PILZ), $126-127^\circ$ (PERKIN), $125-129^\circ$ (ANSCHÜTZ, *B.* 13, 1178). Zersetzt sich beim Sieden. Leicht löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Benzol; die Lösung ist stark rechtsdrehend. Löst sich langsam in Wasser, dabei in Diacetylweinsäure übergehend. Diese bildet ein zerfließliches Gusschmelze schon beim Kochen der wässrigen Lösung, rasch durch Erwärmen mit Kalilauge,

1 Weinsäure gespalten wird. — Die Salze sind äußerst leicht löslich (PERKIN). Ionen der Säure und Salze sind linksdrehend.

$C_6H_8O_6$ (bei 100°). — $Ca.C_6H_8O_6$ (bei 100°). — $Ba.C_6H_8O_6$ (bei 100°). Äußerst leichte, zerfließliche Nadeln. — $Cu.C_6H_8O_6$ (bei 100°). — $Ag_2.C_6H_8O_6$.

äthylweinsäureester $C_{12}H_{18}O_8 = C_4H_7(C_2H_5O)_2O_2(C_2H_5)_2$. *Bildung.* Aus Weinsäure und 2 Mol. Chloräthyl (WISLICENS, A. 129, 187). — Triklone Prismen. n_D^{20} : 63,5°; 67° (PERKIN, A. Spl. 5, 285). Siedep.: 288,5° (corr.) bei 726,7 mm; 67° (PERKIN). Löst sich etwas in Wasser, sehr leicht in Aether und kochendem Wasser.

Wird nur durch andauerndes Kochen mit Wasser etwas zersetzt, selbst Kalium wirkt erst nach mehrstündigem Kochen völlige Spaltung.

vinylweinsäureester $C_{10}H_{14}O_6 = (C_2H_5)_2(C_2H_3O)_2(C_2H_3O)_2$. *Bildung.* Aus Succinylchlorid und 1 Mol. Weinsäureester (PERKIN). — Nicht flüchtiges Öl. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

weinsäurechloralid $C_8H_4Cl_6O_6 = \begin{array}{l} \text{COO} \diagup \text{CH.CCl}_3 \\ \text{CH.O} \diagdown \\ \text{CH.O} \diagup \text{CH.CCl}_3 \\ \text{COO} \diagdown \end{array}$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Weinsäure mit Chloraldehyd auf 150° (WALLACH, A. 193, 46). — Nadeln (aus $CHCl_3$). Leicht löslich in Wasser, löslich in warmem Alkohol und Aether. Nicht destillierbar.

weinsäureamid $C_4H_8N_2O_4 = C_4H_4O_4(NH_2)_2$. *Bildung.* Aus Weinsäureester und Ammoniak (DEMONDESIR). — *Darstellung.* Man leitet Ammoniakgas in eine alkoholische Lösung von Weinsäureester bis zur Sättigung ein (GROTE, A. 130, 202). — Rhombische Krystalle (PASTEUR, J. 1853, 416). Rechtsdrehend. Verbindet sich nicht mit Säuren. — $C_4H_8N_2O_4$ (?). Krystallinische Krusten, unlöslich in Wasser (G.). — Verbindet sich mit dem kohlensäurehaltigen (aktiven) Äpfelsäure zu einer gut krystallisierten Verbindung, die sich in Wasser von 20° löst (PASTEUR).

tartraminsäure $C_4H_7NO_6 = NH_2.C_4H_4O_6.OH$. *Bildung.* Beim Verdunsten eines Gemisches von Weinsäureester und wässrigem Ammoniak (GROTE). Man erhält hierbei weiche Massen von weinsäurem Ammoniak und harte Krusten von tartraminsäurem Ammoniak, die man mechanisch trennt. — Die freie Säure ist ein Syrup. $C_4H_7NO_6 + 6H_2O$. Große tetraëdrische Krystalle, leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $Ba(C_4H_6NO_6)_2 + 8H_2O$. — $Pb_2(C_4H_6NO_6)_2$. DEMONDESIR will durch kurze Einwirkung von Ammoniak auf Weinsäureester feste Weinsäure erhalten haben, deren Krystalle nach PASTEUR (J. 1853, 416) rhombisch sind. Analysen sind nicht mitgeteilt; vielleicht ist DEMONDESIR's Körper Tartrareester.

metaweinsäure $C_4H_6O_6$. *Bildung.* Beim Schmelzen von Weinsäure (LAURENT, DT. J. 1847 8, 508; vergl. ERDMANN, A. 21, 9). — Glas- oder gummiartig, zerfließlich. Leicht löslich in Wasser; die wässrige Lösung giebt beim Verdunsten im Exsiccator Krystalle von Weinsäure. Zweibasisch. Die Salze gehen beim Umkrystallisieren in Weinsäure über.

ammoniummetaweinsäure $C_4H_8O_6$. Blätter, leichter in Wasser löslich als Ammoniumditartrat. Fällt nicht aus der wässrigen Lösung. — $Ca.C_4H_6O_6 + 4H_2O$. Körnig-krystallinisch.

Hydrate der Weinsäure. a. **Ditartrylsäure** (Tartralsäure) $C_8H_{10}O_{11}$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Weinsäure auf 140–150°. $2C_4H_6O_6 = C_8H_{10}O_{11} + H_2O$. (A. 29, 144; 78, 308; — LAURENT, GERHARDT; SCHIFF, A. 125, 120). Beim Erhitzen von Metaweinsäure mit Tartrelsäure auf 160–170° (SCHIFF). — Äußerst zerfließlich. Löslich in Alkohol, nicht in Aether. Geht mit Wasser in Weinsäure über. Zweibasische Säure. Man erhält die Salze durch Versetzen der Säure mit Acetaten und Fällen mit Alkohol oder auch durch Zusammenbringen von Tartraten mit Tartrelsäure. Die Salze sind amorph, meist harzig; sie schmelzen bei 150–160° in saure metaweinsäure, beim Erhitzen mit Wasser in saure weinsäure über.

Salze: SCHIFF. — Die Alkalisalze werden durch Alkohol ölig gefällt. — $Ca.C_8H_{10}O_{11}$. Leicht löslich in Wasser. — $Ba.C_8H_{10}O_{11}$. Schwerlöslich. — $Pb.C_8H_{10}O_{11}$. Unlösliches Pulver. $Hg.C_8H_{10}O_{11}$. Leicht löslich. — $Ag_2.C_8H_{10}O_{11}$. Leicht löslich.

äthyltartrylester $(C_2H_5)_2.C_8H_{10}O_{11}$ (SCHIFF). Aus Weinsäureester und Tartrelsäure bei 150°. Fettähnlich. Löslich in Weingeist, Aether und Wasser. Die wässrige Lösung geht bei mittlerer Temperatur allmählich in Äthylweinsäure über.

Tartrelsäure (lösliches Weinsäureanhydrid) $C_4H_4O_3$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Weinsäure auf 180° (FRÉMY; SCHIFF). — *Darstellung.* Man erhitzt Weinsäure

über freiem Feuer rasch, bis sie sich (in 6 Minuten) verdickt und zu einem Schwamme aufgehat (GERHARDT, LAURENT).

Zerfließliche Krystalle. Löslich in Weingeist. Geht beim Kochen mit Wasser in Ditartrylsäure und dann in Weinsäure über. Mit Alkalien in Berührung geht Säure sofort in Ditartrylsäure über. — Einbasische Säure. Die Salze werden aus Säure durch Versetzen mit Acetaten und Fällen mit Alkohol erhalten. Die in Wasser löslichen Salze gehen beim Lösen in Wasser in Ditartrylsäuresalze über, die unlöslich (Ca-, Ba-, Cu-) Salze gehen dabei sofort in Metaweinsäuresalze über.

Salze: SCHIFF. — $\text{Ca}(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_5)_2$. — $\text{Ba}(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_5)_2$. — $\text{Pb}(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_5)_2$. — $\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_5)_2$.

c. **Unlösliches Weinsäureanhydrid** $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_5$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Weinsäure auf 180° , bis sie unschmelzbar wird. Oder: man erhitzt 15–20 g Weinsäure in einer Schale auf freiem Feuer, bis sie nach 4–5 Minuten aufgebläht erscheint, und erhitzt dann einige Augenblicke auf 150° (FRÉMY). — Pulver, unlöslich in Alkohol, Aether. In Wasser löst es sich anfangs nicht, rasch in kochendem, dabei in Tartrelditartrylsäure und schließlich in Weinsäure übergehend. Verhalten gegen Essigsäureanhydrid: SCHÜTZENBERGER, J. 1861, 439.

2. **Linksw Weinsäure.** *Bildung.* Das traubensaure Natronammoniak spaltet sich beim Krystallisiren in das Doppelsalz der Rechts- und Linksw Weinsäure, die man mechanisch trennt. Jede Art von Krystallen wird für sich in Wasser gelöst, mit Bleizucker gelöst und der Niederschlag mit H_2S zerlegt (PASTEUR, A. ch. [3] 28, 56).

Die Linksw Weinsäure gleicht völlig der Rechtsweinsäure. Sie hat dasselbe specifische Gewicht, dieselbe Löslichkeit und Krystallform, nur erscheinen die Krystalle der Linksw Weinsäure wie das Spiegelbild jener der Rechtsweinsäure. Die Linksw Weinsäure ist gegenge setzt pyroelektrisch und dreht, in Wasser gelöst, die Polarisations ebene des Lichts genau so viel nach links, wie eine gleichstarke Lösung der Rechtsweinsäure nach rechts. Mischt man concentrirte Lösungen gleicher Gewichtsmengen Rechts- und Linksw Weinsäure, so scheidet sich, unter Wärmeentwicklung, Traubensäure ab.

Die linksw Weinsäuren Salze haben die gleiche Zusammensetzung (Wassergelatinen) verhalten sich völlig wie die Salze der Rechtsweinsäure und zeigen nur entgegengesetzte Hemiédrie, Pyroelectricität und Rotation. Eine übersättigte Lösung von linksw Weinsäure Natronammoniak krystallisirt nicht bei Berührung mit einem Krystall des rechtsweinsäuren Salzes (GERNEZ, J. 1866, 400). Das saure Ammoniaksalz der Linksw Weinsäure verbindet sich nicht mit dem sauren Ammoniaksalz der (aktiven) Aepfelsäure (PASTEUR, J. 1853, 418). Linksw Weinsäure giebt mit Asparagin keine krystallisirte Verbindung. Aehnliche Erscheinungen beobachtet man überhaupt beim Verhalten der Weinsäuren gegen optisch-aktive Substanzen. So ist das Cinchoninsalz der Rechtsweinsäure $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O} + \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6 + 4\text{H}_2\text{O}$ zusammengesetzt und leicht löslich in absolutem Alkohol. Das entsprechende Salz der Linksw Weinsäure ist $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O} \cdot \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6 + \text{H}_2\text{O}$ als löslich 338 Thln. absoluten Alkohols bei 19° (PASTEUR).

Linksw Weinsäureamid $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2(\text{NH}_2)_2$ verbindet sich mit dem Amid der Aepfelsäure zu einer in feinen Nadeln krystallisirenden Verbindung, die sich in 3 Thln. kalten Wassers löst.

3. **Traubensäure** $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6 + \text{H}_2\text{O}$. *Vorkommen.* Zuweilen im Traubensaft. In Weinsäurefabriken häufig als Nebenprodukt erhalten. Beim Umkrystallisiren des Weinsäure Natronsalzes aus Wasser bleibt das löslichere saure, traubensaure Kalium in der Mutterlauge. Wird diese, in bekannter Weise, (mit CaCO_3 und CaCl_2) auf Weinsäure verarbeitet, erhält man große durchsichtige Weinsäurekrystalle, durchsetzt mit milchweißen Nadeln von Traubensäure. Da Weinsäure beim Behandeln mit Säuren, ja selbst durch Wasser in Traubensäure übergeführt werden kann, so ist wohl anzunehmen, dass die Traubensäure erst beim Verarbeiten der Weinsäure in den Fabriken gebildet wird und selten im Traubensaft enthalten ist (JUNGFLEISCH, Bl. 21, 146). Bei Gegenwart von Thonerde erfolgt die Umwandlung von Weinsäure in Traubensäure bedeutend leichter (JUNGFLEISCH, Bl. 30, 191). — *Bildung.* Die Traubensäure entsteht beim Erhitzen von rechts- und linksw Weinsäure Cinchonin auf 170° oder beim Erhitzen von Weinsäureester (PASTEUR, J. 1853, 422); bei mehrtägigem Kochen von Weinsäure mit Salzsäure (DESSAIGNES, J. 1856, 463) oder mit Wasser (DESSAIGNES, Bl. 1863, 356). Auf diese Weise geht nur einige Procente Weinsäure in Traubensäure über; erhitzt man 30 Stunden lang je 10 g Weinsäure mit 3–4 ccm Wasser auf 175° , so geht fast alle Weinsäure in Traubensäure über (JUNGFLEISCH, Bl. 18, 203). — Traubensäure entsteht bei der Oxydation von D-Mannit, Schleimsäure (Milchzucker) (CARLET, J. 1860, 249; 1861, 367), Rohrzucker, D-Glucose, Gummi (HORNEMANN, J. 1863, 381), Inulin (KILIANI, A. 205, 165) mit Salzsäure. Schleimsäure, Levulose und Inulin geben nur Traubensäure, die anderen Zuckerarten

liefern daneben Weinsäure. Bei der Oxydation von Fumarsäure $C_4H_4O_4$ mit Auflösung (KEKULÉ, ANSCHÜTZ, *B.* 13, 2150; vgl. TANATAR, *B.* 12, 2235). Beim Einwirken von Dibrombernsteinsäure mit Silberoxyd, neben inaktiver Weinsäure (PASTEUR, *J.* 2, 242; JUSCHINSCH, *B.* 19, 198; vgl. KEKULÉ, *J. Sp.* 1, 376; PERKIN, *J.* 117, 130). Beim Kochen von Glyoxal mit Blausäure und Salzsäure, $C_2H_2O_2 + 2HCl + 2H_2O = C_4H_4O_4 + 2NH_4Cl$ (STRECKER, *Z.* 1868, 216). Nach SCHÖYEN (188) entsteht beim Behandeln von blausaurem Glyoxal mit Alkalien eine zerfallende Säure, die isomer mit Weinsäure ist, deren saures Kaliumsalz sich aber leicht zerlegt; vgl. STAUDILL, *B.* 11, 1752.

Desoxalsaure $C_4H_4O_4$ zerfällt beim Erhitzen mit Wasser in CO_2 und Traubensäure, $C_4H_4O_4 + CO_2 = C_6H_8O_8$ (Lowie). Die Säure entspricht ganz der natürlichen Säure, krystallisiert ebenfalls triklin und bildet sich nur in den Winkelverhältnissen (KEILIN, *J. pr.* 2, 29, 157).

Traubensäure unterscheidet sich von der Weinsäure sehr auffallend durch den Wassergehalt und die triklinische Krystallform. Sie ist in Wasser weniger löslich als diese: 1 Thl. der krystallisierten Säure löst sich in 1,84 Thln. Wasser von 20° (HORN, *J. pr.* 89, 290); in 18 Thln. kaltem Alkohol (spec. Gew. = 0,806) (WACHSTEIN). Traubensäure fällt die Lösungen der Kalksalze, selbst Gyps, Wasser (Weinsäure nicht). Traubencalcium löst sich nicht in Essigsäure; es löst sich in Salzsäure und wird daraus Ammoniak sogleich wieder gefällt. Unterschied von Weinsäure: Es löst sich in Natronlauge und wird daraus beim Kochen gefällt. Traubensäure und traubensaures Calcium sind optisch inaktiv. Beim Krystallisiren von traubensaurem Natronammoniak zerfällt es in links- und rechtsweinsaures Salz ein. Die Krystalle zeigen entsetzte Hemiedrie. Aus einer übersättigten Lösung dieses Salzes kann durch Zusetzen von rechts- oder linksweinsaurem Salz rechts- oder linksweinsaures Natronammoniak gefällt werden (GIBBS, *Z.* 1866, 754). Bringt man in eine mit Spuren von Traubensäure vermischte Lösung von saurem traubensaurem Ammoniak einige Sporen von *Penicillium glaucum*, so verschwindet die Rechtsweinsäure, und es bleibt nur Linksweinsäure in der Lösung (PASTEUR, *J.* 1860, 250). Aus einer Lösung von traubensaurem Calcium krystallisiert zuerst rechtsweinsaures Calcium; aus traubensaurem Calcium krystallisiert zuerst linksweinsaures Salz. Das Verhalten der Traubensäure in der Analyse gegen Reagenzien stimmt mit jenem der Weinsäure völlig überein.

Salze: FRESCHUS, *J.* 11, 1. Krystallform derselben: PROVOSTAYE, *J. pr.* 1, 3, 129. $H_2C_4H_4O_4$. Rhombische Säulen: $NH_4H_2C_4H_4O_4$. Monokline Krystalle, löslich in Wasser von 20°.

$Na_2C_4H_4O_4$. Rhombische Säulen, löslich in 10 Thln. Wasser.

$NaHC_4H_4O_4 + H_2O$. Monokline Krystalle, löslich in 11,4 Thln. Wasser von 20°.

$CaC_4H_4O_4 + 2H_2O$. Monokline Krystalle (LASSO, *J.* 1862, 39). Krystallisiert nach PASTEUR (1864, 173) rhombisch. 1 Thl. löst sich in 0,97 Thln. Wasser von 20°.

$KHC_4H_4O_4$. Löslich als Weinstein. 1 Thl. löst sich in 1,89 Thln. Wasser von 20° in 1,00 Thln. von 44,5 Thln. von 100°.

$Na_2K_2C_4H_4O_4 + 4H_2O$. Rhombische Tafeln, von Seidel als orthorhombisches Salz beschrieben, löst sich in 2,11 Thln. Wasser von 6°.

FRESCHUS, *J.* 5, 1, 200. Nach LASSO (1860, 380) sind die Krystalle triklin.

$MgC_4H_4O_4 + 4H_2O$. Löslich in 129 Thln. von 20°.

$CaC_4H_4O_4 + 4H_2O$. Krystallpulver oder kleine Nadeln.

$SrC_4H_4O_4 + 4H_2O$. $H_2C_4H_4O_4 + 2H_2O$. Fast unlöslich in kaltem Wasser, löslich in 2000 Thln. kochenden.

$CaC_4H_4O_4$. SCHIFF, *J.* 194, 326. Fällungssatz: KUHMAN, PROVOSTAYE, 77 und 79.

$PbC_4H_4O_4$. bei 100°. BREZINSKY. $Pb_2C_4H_4O_4$. KILBY, *J.* 1862, 150.

$AsO_3NH_4C_4H_4O_4 + 2H_2O$. Löslich in 10,62 Thln. Wasser von 20°. WERTHER.

$AsO_3NaC_4H_4O_4 + 2H_2O$. Löslich in 13,9 Thln. Wasser von 20°.

$C_2H_4O_4 + 2H_2O$. Löslich in 7,96 Thln. Wasser von 20°. WERTHER.

Schmelzpunkt: $K_2C_4H_4O_4$. LEBIG, *J.* 26, 159.

$Mn_2C_4H_4O_4 + H_2O$. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser.

$H_2C_4H_4O_4 + 2H_2O$. $Cu_2C_4H_4O_4 + 2H_2O$. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, etwas kochendem.

$CuNa_2C_4H_4O_4 + 4H_2O$. WERTHER. $Ag_2C_4H_4O_4$. Krystallisch, löslich in Wasser als weinsaures Silber.

LEBIG, REICHENBACHER, 1, 18, 15.

thylester $CH_3(C_4H_4O_4)$. *Barroth's*. Wie Weinsäuremethylester. ANSCHÜTZ, *B.* 13, 1178.

Monokline Krystalle aus Alkohol. Schmelzpt. 86°. Siedep. 282°.

thyltraubensäure $CH_3HC_4H_4O_4$ (GIBBS, *J.* 22, 252). Krystallisiert in Säuren, ist löslich in kaltem Wasser.

$KHC_4H_4O_4 + H_2O$. $BaC_4H_4O_4 + 2H_2O$. $Ag_2C_4H_4O_4$.

thylester $(C_2H_5)_2C_4H_4O_4$ (DEMONSTR, *J.* 1861, 515).

thyltraubensäure $C_2H_5HC_4H_4O_4$ (GIBBS). Schiefe rhombische Säulen. Zerfällt in $KHC_4H_4O_4 + H_2O$.

$BaC_2H_5C_4H_4O_4 + 2H_2O$. $Ag_2C_2H_5C_4H_4O_4$.

rotraubensäure $C_6H_8NO_8$ (DESSAIGNES, *J.* 1857, 290). Feine Prismen, unlöslich in absolutem Alkohol. Wird von Schwefelammonium in Traubensäure überführt.

Diacetyltraubensäureanhydrid $C_8H_8O_7 = C_4H_2(C_2H_3O)_2O_5$. *Bildung.* Aus Traubensäure und Chloracetyl (PERKIN, *A. Spl.* 5, 289). — Krystalle. Schmelzp.: 126° (P.); $122\text{--}123^\circ$ (ANSCHÜTZ, PICTET, *B.* 13, 1178). Inaktiv. Geht durch Wasser in Diacetyltraubensäure über, die sich ganz wie Diacetylweinsäure verhält.

Acetyltraubensäureester $C_{10}H_{16}O_7 = (C_2H_5)_2 \cdot C_4H_3(C_2H_3O)O_6$. *Bildung.* Aus Traubensäureester und 1 Mol. Chloracetyl (PERKIN). — Oelig.

Diacetyltraubensäureester $C_{12}H_{18}O_8 = (C_2H_5)_2 \cdot C_4H_3(C_2H_3O)_2O_6$. *Bildung.* Aus Traubensäureester und 2 Mol. Chloracetyl (PERKIN). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 50.5° . Siedet bei 298° unter schwacher Zersetzung.

4. Inaktive Weinsäure (Mesoweinsäure) $C_4H_6O_6 + H_2O$. *Bildung.* Beim Erhitzen von weinsaurem Cinchonin auf 170° , neben Traubensäure (PASTEUR, *J.* 1853, 423). Löst man das Produkt in Wasser, so wird durch $CaCl_2$ sofort traubensaurer Kalk gefällt, das Filtrat giebt nach 24 Stunden eine neue Fällung von inaktivem weinsaurem Kalk. — Bei anhaltendem Kochen von Weinsäure mit Wasser oder Salzsäure entstehen weinsäure und Traubensäure und inaktive Weinsäure (DESSAIGNES, *Bl. p.* [1863] 5, 356). Leichter erhält man die inaktive Weinsäure durch 2tägiges Erhitzen von je 30 g Weinsäure (oder Traubensäure) mit 4 ccm Wasser auf 165° . Der Röhreninhalt giebt beim Verdunsten zunächst Krystalle von Traubensäure. Den Rest verwandelt man in das saure Kaliumsalz. Weinstein und Kaliumditartrat scheiden sich aus, während das sehr leicht lösliche saure Kaliumsalz der inaktiven Säure gelöst bleibt (JUNGFLEISCH, *Bl.* 19, 101). — Inaktive Weinsäure entsteht ferner bei der Oxydation von Sorbin $C_6H_{11}O_6$ (DESSAIGNES, *A. Spl.* 2, 245) oder von Erythrit $C_4H_6(OH)_4$ (PRZIBYTEK, *Ж* 12, 209) mit verdünnter Salpetersäure; beim Zerlegen von Dibrombernsteinsäure mit Silberoxyd, neben Traubensäure (s. d.). — Bei der Oxydation von Maleinsäure $C_4H_4O_4$ durch verdünnte, kalte Chamäleonlösung (KEKULÉ, ANSCHÜTZ, *B.* 14, 713; vrgl. TANATAR, *B.* 13, 1383). — Die Säure aus Erythrit liefert ganz andere Salze wie die Säure aus Maleinsäure, Dibrombernsteinsäure u. s. w. und dürfte daher mit dieser nicht identisch sein.

Die inaktive Weinsäure gleicht sehr der Traubensäure. Wie diese hält sie 1 Mol. Krystallwasser; löst sich in 0,8 Thln. Wasser von 15° , schmilzt bei 140° . Sie krystallisiert in rektangulären Tafeln. Sie fällt nicht Gypslösung. Das saure Ammonium- und Kaliumsalz sind in Wasser viel löslicher als jene Salze der Wein- oder Traubensäure. Ihr Natronammoniaksalz kann nicht in rechts- und linksweinsaures Salz gespalten werden. Erhitzt man inaktive Weinsäure auf 200° , bis $\frac{1}{3}$ der Säure zersetzt ist, so hält der Rückstand Traubensäure (DESSAIGNES, *A.* 136, 212); dasselbe geschieht, wenn man die Säure mit wenig Wasser auf 175° erhitzt (JUNGFLEISCH).

Salze: DESSAIGNES, *A. Spl.* 2, 246. — TANATAR. — Das saure und das neutrale Kaliumsalz sind amorph und in Wasser sehr leicht löslich (T.). — $K \cdot C_4H_6O_6$. Kleine Nadeln (PRZIBYTEK). — $Ca \cdot C_4H_4O_6 + 3H_2O$. Wird eine salzsaure Lösung des Salzes mit soviel Natron versetzt, dass keine Fällung entsteht, so scheiden sich nach 12—15 Stunden charakteristische würfelförmige, kleine Krystalle aus. 1 Thl. des Salzes löst sich in 600 Thln. siedenden Wassers (KEKULÉ, ANSCHÜTZ). Unlöslich in Essigsäure. — Hält $8H_2O$; löst sich leicht in Essigsäure und krystallisiert daraus in Blättchen (PRZIBYTEK). — $Ba \cdot C_4H_4O_6$ (bei 100°). Rhombische Prismen, leicht löslich in heißem Wasser (T.). — $Zn \cdot C_4H_4O_6 + 2H_2O$ (bei 110°). Rhombische Prismen, sehr wenig löslich in Wasser (T.). — $Cd \cdot C_4H_4O_6$ (bei 120°). Rhombische Prismen (T.). — $Pb \cdot C_4H_4O_6 + H_2O$ (D.). Ist wasserfrei (PRZIBYTEK). — $Ag_2 \cdot C_4H_4O_6 + H_2O$ (D.). Amorpher Niederschlag.

Diacetylweinsäure-Aethylester $C_{12}H_{18}O_8 = C_4H_2(C_2H_3O)_2O_6 \cdot (OC_2H_5)_2$. *Bildung.* Aus dem Aethylester und Acetylchlorid (TANATAR). — Seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 48° . Lässt sich in kleinen Mengen unzersetzt verflüchtigen.

3. Säuren $C_5H_8O_6$.

1. Itaweinsäure. *Bildung.* Beim Kochen von Chloritamalsäure mit überschüssigem Aetzkalk (MORAWSKI, *J. pr.* [2] 11, 450; WILM, *A.* 141, 31); beim Erwärmen von Dibrombrenzweinsäure mit Silberoxyd (KEKULÉ, *A. Spl.* 1, 346).

Glasige, amorphe Masse, zerfließlich. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Zerfällt bei der trocknen Destillation in CO_2 und Itabrenztraubensäure $C_4H_4O_7$.

$Ca \cdot C_5H_8O_6 + \frac{1}{2}H_2O$. Krystallinischer Niederschlag, sehr schwer löslich in Wasser. — $Ba \cdot C_5H_8O_6$ (bei 110°). Löslich in Wasser. — $Pb \cdot C_5H_8O_6 + H_2O$. Monokline Tafeln, sehr schwer löslich in Wasser. — $Ag_2 \cdot C_5H_8O_6$. Reichlich löslich in Wasser.

2. Citraweinsäure. *Bildung.* Beim Kochen von Chlorcitramalsäure $C_5H_7ClO_5$ mit Baryt (CARIUS, *A.* 129, 164). Beim Erhitzen von Oxycitrakonsäure $C_5H_6O_5$ für

Wasser auf 120° , ebenso aus oxycitrakonsauren Salzen und Wasser bei 120° (J. pr. [2] 11, 432). — *Darstellung*. Man erhitzt 1 Thl. Chlorcitramalsäure mit Wasser 12 Stunden lang auf $110-120^\circ$ (MORAWSKI, J. pr. [2] 10, 88).

h, zerfließlich. Wird bei längerem Stehen krystallinisch. Die sauren Alkali-
amorph.

$C_6H_8O_6$ (bei 100°). Körnig-krystallinischer Niederschlag. Scheidet sich beim Abdampfen
igen Lösung amorph aus. Leicht löslich in kochendem Wasser. — $Pb.C_6H_8O_6$ (bei
starker Niederschlag, der beim Kochen körnig wird. — $Pb_2.C_6H_8O_6 + H_2O$. — Das
set sich reichlich und unzersetzt in kochendem Wasser. Seine Lösung in NH_3 scheidet
beim Kochen Silber ab.



Ipoweinsäure. *Bildung*. Aus Dibromadipinsäure und Wasser bei 150° (GAL,
Ac, Z. 1870, 410). — Klinorhombische Blätter. Ziemlich löslich in Alkohol und
et leichter in siedendem als in kaltem Wasser. Optisch-inaktiv. Das saure
ist schwer löslich.

radipinsäure. *Bildung*. Aus Dibromadipinsäure (aus Hydromukonsäure
und Silberoxyd (LIMPRICHT, A. 165, 267). — Syrup, löslich in Weingeist und
 $Ba.C_6H_8O_6 + 4H_2O$ (bei 100°). Zerfließliches Krystallpulver.

propylmalonsäure $CH_2(OH).CH(OH).CH_2.CH(CO_2H)_2$. *Bildung*. Durch
von Dibrompropylmalonsäure $C_6H_8Br_2.CH(CO_2H)_2$ (aus Allylmalonsäure und
tet) mit Baryt (HJELT, B. 14, 144). — Geht beim Abdampfen der wässrigen
n Theil in das Anhydrid (Lakton) $C_6H_8O_6$ über, welches aber beim Erwärmen
wieder Salze der Säure liefert. — $Ba.C_6H_8O_6$. — $Ag_2.C_6H_8O_6$.

ethylweinsäure $CH_3.C(OH).CO_2H$. *Bildung*. Bei der Einwirkung von
 $CH_3.C(OH).CO_2H$.

renztraubensäure, neben Milchsäure. $2C_3H_4O_3 + H_2 = C_6H_{10}O_6$ (BÖTTINGER, A.
— *Darstellung*. Eine alkoholische Lösung von Brenztraubensäure wird auf granu-
und nach je 24 Stunden auf frisches Zink gegossen, so lange sich noch
eiden. Letztere werden mit Wasser behandelt, wodurch milchsaures Zink in Lösung
methylweinsäure Salz aber ungelöst bleibt. — Syrup. — $K_2.C_6H_{10}O_6$. Lange Nadeln.
Kleine sechseckige Tafeln oder Krusten. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser.
 $O_6 + 3H_2O$. Prismatische Nadeln. Schwer löslich. — Das charakteristische Cal-
ist ein fast unlöslicher, krystallinischer Niederschlag.

glykoläthylensäure $(COOH).CH_2.O.C_2H_4.O.CH_2(CO_2H)$. *Bildung*. Bei der
von Triäthylenglykol $C_6H_{14}O_4$ mit Salpetersäure (WÜRTZ, J. 1863, 363). —
arrt im Vacuum krystallinisch. Zweibasisch-zweiatomige Säure. — $KH.C_6H_{10}O_6$.
Wasser ziemlich löslich. — $Ca.C_6H_{10}O_6 + 3H_2O$. Nadeln. — $Ag_2.C_6H_{10}O_6$. Krystallinischer

ktonsäure. *Bildung*. Bei der Oxydation von Milchzucker (BARTH, HLASIWETZ,
oder Arabinose (KILIANI, B. 13, 2307) mit Brom. — *Darstellung*. Man ver-
sorgung von 1 Thl. Milchzucker in 7—8 Thln. Wasser mit 2 Thln. Brom, entfernt nach
nden das gelöste Brom durch Erwärmen, und dann die Bromwasserstoffsäure durch
ler Kälte. Das durch H_2S entsilberte Filtrat kocht man mit $Cd(O_2)$. Die mit
entfärbte Lösung liefert Krystallkrumen von laktonsaurem Cadmium, welche man
zerlegt (KILIANI, B. 13, 2307).

linisch, zerfließlich. Löslich in Alkohol und daraus durch Aether fällbar.
alkalische Kupfer- und Silberlösung. Schmilzt bei 100° . Dreht die Polarisations-
nach nach links. Wird von Salpetersäure zu Schleimsäure oxydirt. Zerfällt
nelzen mit Kali in Oxalsäure und Essigsäure. Einbasisch-zweiatomige
 $NH_4.C_6H_{10}O_6 + H_2O$. Große monokline Krystalle. — $Na.C_6H_{10}O_6 + 3H_2O$. Hält
noch $1H_2O$. — $Ca(C_6H_{10}O_6)_2 + 7H_2O$. Monokline Tafeln (KILIANI, B. 14, 651).
rme, wässrige Lösung des Salzes löst Kalkmilch. Erhitzt man die Flüssigkeit zum
scheidet sich das Salz $Ca.C_6H_{10}O_6$ fast vollständig aus. Ebenso entsteht aus $Ca(C_6H_{10}O_6)_2$
Wasser, schon in der Kälte, das Salz $Ba.C_6H_{10}O_6$ (HLASIWETZ, A. 158, 259). — $Cd.(C_6H_{10}O_6)_2$.
aus concentrirter, heißer Lösung in kleinen, monoklinen Nadeln mit $3H_2O$. Bei
Verdunsten schießen monokline Krystallbüschel mit $6H_2O$ an. Sehr wenig löslich
Wasser. — $Pb(C_6H_{10}O_6)_2 + 4PbO + H_2O$ (?). Durch Fälln der Säure mit ammo-
Bleizuckerlösung.

re aus Glycerinsäure. *Bildung*. Bei der trocknen Destillation der Gly-

cerinsäure. Ist in den zuletzt übergehenden Antheilen enthalten (BÖTTINGER, A. 196, 102). — Brauner Syrup. Mit Wasserdämpfen nicht flüchtig. Löslich in Aether. — $\text{Ba.C}_6\text{H}_8\text{O}_6$. Sehr leicht löslich in Wasser, nicht in Alkohol.

8. **Säure** $\text{C}_6\text{H}_9\text{ClO}_6$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von überschüssigem Unterchlorigsäureanhydrid auf ein Gemenge von Essigsäureanhydrid und Jod in der Wärme (SCHÜTZENBERGER, J. 1868, 508). — Giebt beim Kochen mit Baryt Chlorbaryum und eine syrupartige Säure $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_7$. — Bei der Einwirkung von Cl_2O auf Essigsäureanhydrid und Jod scheint anfangs auch eine Säure $\text{C}_6\text{H}_9\text{JO}_6$ zu entstehen (SCHÜTZENBERGER).

5. **Chinasäure** $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_6 = \text{C}_6\text{H}_7(\text{OH})_4\text{CO}_2\text{H}$. *Vorkommen.* In den ächten Chinarinden, an Kalk gebunden; in der China nova (HLASIWETZ, A. 79, 144); im Heidelbeerkraute (ZWENGER, A. 115, 108); in den Kaffeebohnen (ZWENGER, SIEBERT, A. Spl. 1, 77); im Wiesenheu (zu 0,6%) (LOEW, J. pr. [2] 19, 310). — *Darstellung.* Man macerirt Chinarinden 2—3 Tage lang mit kaltem Wasser, fällt die Lösung mit Kalk und verdampft zum Syrup (BAUP, A. 6, 7). Das Calciumsalz wird umkrystallisirt und dann mit Oxalsäure (HESSE, A. 110, 334) oder mit verdünnter Schwefelsäure und etwas Alkohol (WOSKRESENSKY, A. 27, 260) zerlegt. — Man kocht frisches Heidelbeerkraut mit Wasser und Kalk aus, filtrirt und fällt das eingedampfte Filtrat mit genügend Alkohol. Das gefällte chinasäure Calcium wird in Wasser gelöst, mit etwas Bleizucker und Essigsäure gefällt und das Filtrat mit H_2S behandelt. Beim Eindampfen krystallisirt nun ein reineres chinasäures Calcium (ZWENGER).

Monokline Prismen (KNOP, A. 119, 327). Schmelzp.: $161,6^\circ$ (cor.) (HESSE, A. 110, 292). Spec. Gew. = 1,637 (HENRY, PLISSON, Berz. Jahresb. 10, 186). Löslich in 25 Thl. Wasser von 9° (HENRY, PLISSON), viel weniger in starkem Alkohol, fast gar nicht in Aether. Die wässrige Lösung ist links drehend: $\alpha_D = -43,9^\circ$ (HESSE, A. 176, 124). Geht bei $220\text{--}250^\circ$ in Chinid $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_6$ über. Liefert bei der trocknen Destillation: Phenylbenzoësäure, Salicylaldehyd und Hydrochinon (WÖHLER, A. 51, 146). Beim Kochen mit Wasser und PbO_2 entsteht Hydrochinon (HESSE) und beim Destilliren mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure Chinon. Durch Eintropfen von Brom in wässrige Chinasäurelösung werden Protokatechusäure $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_4$ (HESSE) und eine bromhaltige Säure (HESSE, A. 200, 237) gebildet. Beim Behandeln von Chinasäure mit Jod und Kalium entsteht Jodoform. Beim Schmelzen von Chinasäure mit Kali (GRAEBE, A. 138, 200) oder mit Natron (HESSE, A. 200, 239) wird Protokatechusäure gebildet. Wird beim Erhitzen mit conc. Salzsäure auf $140\text{--}150^\circ$ zerlegt unter Abscheidung von Hydrochinon und Oxybenzoësäure (HESSE). Beim Erhitzen mit rauchender Bromwasserstoffsäure auf 130° entstehen Protokatechusäure und viel Benzoësäure (FITTIG, HILLEBRAND, A. 19, 197). $2\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_6 = \text{C}_7\text{H}_6\text{O}_4 + \text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$. — Wird von conc. Jodwasserstoffsäure leicht zu Benzoësäure reducirt (LAUTEMANN, A. 125, 9). $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_6 + 2\text{HJ} = \text{C}_7\text{H}_6\text{O}_4 + \text{J}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$. (Vielleicht erklärt sich aus dieser Reducirbarkeit der Chinasäure das Auftreten von Hippursäure im Harn der Herbivoren, da im Heu Chinasäure vorkommt.) — Beim Erhitzen von Chinasäure mit Vitriolöl entstehen CO und Hydrochinondisulfonsäure. — Liefert m-Chlorbenzoylchlorid (GRAEBE, A. 138, 200). $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_6 + 5\text{PCl}_5 = \text{C}_7\text{H}_4\text{ClO}_6 + 5\text{POCl}_3 + 8\text{HCl}$.

Salze: BAUP; HESSE, A. 110, 336; CLEMM, A. 110, 348. — $\text{Na.C}_7\text{H}_{11}\text{O}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$. Große rhombische Krystalle (C.). Löslich in $\frac{1}{2}$ Thl. Wasser von 15° (B.). — $\text{Mg.A}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$. Warzen (C.). — $\text{Ca.A}_2 + 10\text{H}_2\text{O}$. Rhombische Blättchen. Löslich in 6 Thln. Wasser bei 15° . Unlöslich in absolutem Alkohol, löslich in wässrigem Alkohol. Liefert bei der trocknen Destillation etwas Brenzkatechin (ZWENGER, SIEBERT). — Doppelsalz mit Calciumacetat $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{Ca.C}_7\text{H}_{11}\text{O}_6 + \text{H}_2\text{O}$. Blumenkohlartige Masse. Zersetzt sich nicht beim Umkrystallisiren (GÜNDELACH, B. 9, 852). — $\text{Sr.A}_2 + 10\text{H}_2\text{O}$. Aehnelt ganz dem Calciumsalz; krystallisirt in $15\text{H}_2\text{O}$ in Nadeln (C.). — $\text{Ba.A}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$. Dodekaëder (B.); krystallinische Masse (C.). — Zn.A_2 . Krusten (C.; ZWENGER, SIEBERT). — Cd.A_2 . Löslich in 230 Thln. kaltem Wasser (C.). — $\text{Pb.A}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. Nadeln; sehr leicht löslich in Wasser (B.); — $\text{Pb}_2\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_6$. Wird durch Fällung des neutralen Salzes mit NH_3 erhalten (WOSKRESENSKY; BAUP). — Mn.A_2 . Krusten; löslich in 200 Thln. kalten Wassers (C.). — $\text{Fe}(\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_6.\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_6)$. Chromoxydfarbene, mikroskopische Blättchen (HESSE, A. 114, 293). — $\text{Co.A}_2 + 5\text{H}_2\text{O}$. Krystallisirt schwer in kleinen rothen Warzen (C.). — $\text{Ni.A}_2 + 5\text{H}_2\text{O}$ (C.). — $\text{Cu.A}_2 + 5\text{H}_2\text{O}$. Blassblaue, breite Nadeln. Löslich in 3 Thln. kaltem Wasser (B.). — $\text{Cu.C}_7\text{H}_{10}\text{O}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$. *Darstellung.* Durch Versetzen des neutralen Salzes mit etwas Barytwasser (LIEBIG, A. 6, 17); durch Versetzen von chinasäurem Calcium mit Kupferacetat (B.). — Sehr kleine, grüne, glänzende Krystalle. Löslich in 1150—1200 Thln. Wasser von 18° (B.). — Ag.A_2 . Warzen.

Aethylester $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_6 = \text{C}_2\text{H}_5.\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_6$. *Darstellung.* Aus dem Siberaal mit Aethylalkohol (HESSE). —

ige Masse. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwieriger in Aether. Schmeckt

äthylchinasäureäthylester $C_{17}H_{24}O_{10} = C_7H_7(C_2H_5O)_4O_3 \cdot C_2H_5$. *Bildung.* von Chinasäureester mit Essigsäureanhydrid (FITTIG, HILLEBRAND, A. 193, 194). (aus siedendem Wasser); rhombische Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: limitiert unzersetzt. Schwer löslich in siedendem Wasser, ziemlich schwer in Alkohol oder Aether. Zersetzt sich erst bei längerem Kochen mit Wasser.

äthylchinid $C_7H_{10}O_3$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Chinasäure auf 220–250° (HESSE, A. 193, 194). Das Produkt wird erst aus Alkohol und dann aus Wasser umkrystallisiert. Nadelartige Krystalle. Leicht löslich in kaltem Wasser, weniger leicht in verdünntem Alkohol. Reagiert sauer. Geht, mit Basen in Berührung, in Chinasäure über.

äthylchinid $C_{13}H_{14}O_9 = C_7H_7(C_2H_5O)_4O_3$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Chinasäure mit Essigsäureanhydrid auf 170° (HESSE, A. 200, 233). — Körnige Krystalle. Schmelzp.: 124°. Unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in heißem; etwas löslich in Alkohol. Zersetzt sich bei längerem Erhitzen mit Wasser, rascher beim Erhitzen mit Kalk, in Essigsäure und Chinasäure.

ellinsäure $C_{14}H_{14}O_6$. *Bildung.* Aus Dibromkorksäure $C_8H_{11}Br_2O_4$ und Kalk (GAY-LUSSAC, A. 155, 251). — Amorph.

ellinsäure $C_{30}H_{44}O_6$. *Vorkommen.* Neben Lithofellinsäure in den orientalischen Gummis (ROSTER, B. 12, 1925). — *Darstellung.* Die rohe, aus Alkohol umkrystallisierte Lithofellinsäure wird an Natron gebunden und die warme wässrige Lösung des Natriumellinsäures mit $CaCl_2$ versetzt. Hierbei scheidet sich lithobilinsäures Baryum harzig aus. Dasselbe wird durch HCl zerlegt. — Mikroskopische Krystalle. Schmelzp.: 199°. Rechtsdrehend. Färbt sich in verdünnter Salzsäure intensiv rothviolett. Giebt die PETTENKOFER'sche Gallenreaktion. $I_2 \cdot O_6 + 6H_2O$. Unlöslich in Wasser, weniger löslich in kochendem Alkohol.

XLIX. Säuren $C_nH_{2n-4}O_6$.

$C_4H_4O_6$.

maleinsäure. *Bildung.* Beim Erhitzen von Dibrommaleinsäure $C_4H_2Br_2O_4$ auf 160° oder besser von dibrommaleinsäurem Silber mit Wasser auf 150° (ROSTER, B. 22, 443). — Krystalle, löslich in Wasser und Alkohol, kaum in Aether. Zersetzt sich in Brom und Wasserstoff auf. Die Salze der Erden sind in Wasser löslich. $I_2 \cdot O_6$. Weißer Niederschlag.

methintricarbonsäure (Formyltricarbonsäure) $CH(CO_2H)_3$. *Bildung.* Aus Malonsäureester und Chlorameisensäureester entsteht Methintricarbonsäureester (ROSTER, B. 12, 752). $CHNa(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 + ClCO_2 \cdot C_2H_5 = NaCl + CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_3$. — Der Ester bildet bei 29° schmelzende Krystalle (CONRAD, B. 14, 618). Siedep.: 254–260° bei 40 mm; spec. Gew. = 1,10 bei 19° (gegen Wasser von 15°). Zerfällt beim Erhitzen durch Kalilauge in Weingeist, CO_2 und Malonsäure $C_3H_4O_4$ (CONRAD, B. 12, 752). Nimmt leicht Chlor auf und bildet Chlormethintricarbonsäureester $CH_2Cl(CO_2H)_3$, der bei 210° (bei 140 mm) siedet (C. B. 14, 618).

PFANKUCH, (J. pr. [2] 6, 99) soll aus Cyanoform und HCl die in Nadeln schmelzende Methintricarbonsäure entstehen. — $Na_2 \cdot C_4H_2O_6$ (bei 100°) — $Ag_2 \cdot C_4H_2O_6$. — MAUR (B. 9, 225) existiert das Cyanoform nicht, und damit ist auch die Bildung von Methintricarbonsäure aus diesem Körper problematisch.

äthyltricarbonsäure $C_5H_6O_6 = CH_2(CO_2H)_3$. *Bildung.* Beim Kochen von Bromäthyltricarbonsäureester mit alkoholischem Cyankalium entsteht Cyanbernsteinsäureester. Dieser wird durch Erhitzen mit Kali in Äthyltricarbonsäure über. (ORLOWSKY, Z. 9, 278).

Bildung. Beim Kochen von Acetylentetracarbonsäureester mit Kalilauge (BISCHOFF, CONRAD, B. 12, 752). $C_6H_4O_8(C_2H_5)_4 + 5KHO = K_3 \cdot C_5H_6O_6 + 4C_2H_5O + K_2CO_3$. — Der Äthylester entsteht aus Natriummalonsäure und Chloressigäther (FULL, B. 12, 752; BISCHOFF, B. 12, 752).

Eigenschaften. Schmelzp.: 159° (F.), dabei in CO_2 und Bernsteinsäure zerfallend. Löslich in Wasser, Alkohol, Aether. — $Ag_2 \cdot C_5H_6O_6$. Amorpher Niederschlag.

Äthyltricarbonsäureester $C_{11}H_{14}O_6 = C_5H_6O_6(C_2H_5)_3$. Flüssig. Siedep.: 275–280° (FULL). Giebt beim Erhitzen mit Kalk ein Malonolactat $C_5H_7NaO_6(C_2H_5)_3$.

Nitril $C_5H_3O_3N_3 = C_2H_3(CN)_3$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Bromäthylenbromid $C_2H_3Br_3$ mit Alkohol (von 98%) und Cyansilber auf 120–130° entsteht AgBr. Die davon abgegossene Flüssigkeit giebt beim Verdunsten gelbe Tafeln der Verbindung $C_2H_3(CN)_3 \cdot 3AgCy$. Dieselbe löst sich leicht in Aether unter Abscheidung von Cyansilber (ORLOWSKY).

Chloräthyltricarbonsäureester $C_{11}H_{17}ClO_6 = (CH_2.CO_2.C_2H_5).CCl(CO_2.C_2H_5)_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von Chlor in Äthyltricarbonsäureester (BISCHOFF, B. 13, 2162). — Flüssig. Siedet unter theilweiser Zersetzung bei 290°. Zerfällt beim Kochen quantitativ mit HCl in CO_2 , Alkohol und Fumarsäure. Beim Verseifen mit Kali entstehen CO_2 und inaktive Äpfelsäure.

3. Säuren $C_6H_8O_6$.

1. **Tricarballylsäure** $CO_2H.CH(CH_2.CO_2H)_2$. *Vorkommen.* In unreifen Runkelrüben (LIPPMANN, B. 11, 707), nicht in der frischen Rübe (LIPPMANN, B. 12, 1649), aber in den Niederschlägen der Verdampfungsapparate in Zuckerfabriken. — *Bildung.* Aus Aconitsäure $C_6H_6O_6$ und Natriumamalgam (DESSAIGNES, A. Spl. 2, 188); beim Zerlegen von Allylcyanid $C_3H_5(CN)_3$ mit Kali (SIMPSON, A. 136, 272). Beim Kochen von α -Epidichlorhydrin $C_3H_4Cl_2$ (CLAUS, A. 170, 131) oder β -Chlor- α -Crotonsäureester $C_4H_7ClO_2$ (CLAUS, A. 191, 63) mit alkoholischem KCy und Zerlegen des Produktes mit Kali. — Bei der Oxydation von Gallussäure mit Salzsäure und chlorsaurem Kalium (SCHREIBER, A. 177, 292). — Beim Zerlegen des Acetyltricarballylsäureesters mit Kali oder Natrium (MIEHLE, A. 190, 322). — Bei der Oxydation von Diallylessigsäure $CH(C_2H_3O_2)_2$ mit verd. Salpetersäure (WOLFF, A. 201, 53). — *Darstellung.* Man behandelt Aconitsäure mit Natriumamalgam, fällt die stark verdünnte Lösung des Natriumsalzes mit Bleizucker und zerlegt den Niederschlag mit Schwefelwasserstoff (WICHELHAUS, A. 132, 62). Man reinigt die Säure durch Umkrystallisiren aus Aether.

Rhombische Krystalle (SIMPSON, J. 1865, 395). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aether. 100 Thle. Wasser von 14° lösen 40,52 Thle. Säure (DESSAIGNES). Schmelzp.: 158°; 166° (LIPPMANN). Wird von Salpetersäure nicht angegriffen. Selbst beim Erhitzen zum Theil unzersetzt.

$Na_2H.C_6H_8O_6 + 2H_2O$ (?) (SIMPSON). — $K_2H.C_6H_8O_6$ (bei 100°) (CLAUS, A. 170, 131). — $KH_2.C_6H_8O_6$ (C). — $Ca_3(C_6H_8O_6)_2 + 4H_2O$. Amorphes Pulver, wenig löslich in Wasser (SIMPSON). — $Ba_3(C_6H_8O_6)_2 + 6H_2O$ (HLASIWETZ, J. 1864, 396). Wenig in Wasser lösliches Pulver; $Ba.C_6H_8O_6$ (CLAUS). Syrup, wird durch Alkohol flockig gefällt. — $Pb_2(C_6H_8O_6)_2$ (bei 100°) Pulvriger Niederschlag, durch Füllen des Natriumsalzes mit Bleizucker. Auch die freie Säure giebt mit Bleiacetat einen Niederschlag. — Die freie Säure giebt mit Eisenchlorid einen flockigen Niederschlag $Fe_3(C_6H_8O_6)_2(OH)_3$ (?), der beim Kochen gelatinirt, dabei in $Fe(C_6H_8O_6)_2$ (?) übergeht.

Äthylester $C_{12}H_{20}O_6 = (C_2H_5)_3.C_6H_8O_6$. *Bildung.* Aus der Säure, Alkohol und HCl (SIMPSON). — Siedep.: 295–305°. Wenig löslich in Wasser.

Isoamylester $C_{21}H_{38}O_6 = (C_5H_{11})_3.C_6H_8O_6$. Siedet oberhalb 360°.

Glycerintricarballylsäure $C_8H_{14}O_8$. *Bildung.* Bei mehrstündigem Erhitzen von 1 Thl. Tricarballylsäure und 2 Thln. Glycerin auf 200° (SIMPSON). — Zweibasische Säure $Ba.C_8H_{12}O_8$ (?). Röthlich-gelbes Pulver.

Chlortricarballylsäuremethylester $C_9H_{13}ClO_6 = (CH_3)_3.C_6H_8ClO_6$. *Bildung.* Aus Citronensäuremethylester und PCl_5 (HUNAEUS, B. 9, 1750). — Oel. Zerfällt beim Erhitzen in HCl und Aconitsäuremethylester.

Bromtricarballylsäure $C_6H_7BrO_6$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Aconitsäure mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure auf 100° (SABANEJEV, Ж. 8, 290). — Krystalle (aus Aether). Zersetzt sich leicht in wässriger Lösung.

2. **Propenyltricarbonsäure** $\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CO_2H \end{matrix} > CH.CH(CO_2H)_2$. *Bildung.* Der Äthylester entsteht beim Behandeln von Natriummalonsäureester mit α -Brompropionsäure (BISCHOFF, B. 13, 2164).

Äthylester $C_{12}H_{20}O_6 = C_6H_8O_6(C_2H_5)_3$. Flüssig. Siedep.: 270°; 178–190° bei 25 mm. Spec. Gew. = 1,092 bei 16°.

3. **Säure aus Essigsäure.** *Bildung.* Beim Kochen der Säure $C_6H_8JO_6$ (Einwirkungsprodukt von Cl_2O auf ein Gemenge von Essigsäureanhydrid und Jod) mit $CaCO_3$ entsteht eine dreibasische Säure $C_6H_{12}O_8$, die bei 140° in die feste, krystallinische Säure $C_6H_8O_6$ übergeht (SCHÜTZENBERGER).

4. **Boheasäure** $C_7H_{10}O_6$. *Vorkommen.* In geringer Menge (etwa 0,2%) im schwarzen

a bohea) (ROCHLEDER, A. 63, 202). — *Darstellung.* Thee wird wiederholt (im Ganzen un.) Wasser ausgekocht, die Lösung siedendheiß mit Bleizucker gefällt und das Filtrat kalt stehen gelassen. Die nunmehr filtrirte Flüssigkeit giebt mit NH_3 (und Blei-) einen gelben Niederschlag von boheasaurem Blei.

, zerfließlich, schmilzt bei 100° zum rothen Harz. In jedem Verhältnisse in und Alkohol löslich. — $Ba.C_7H_6O_6 + H_2O$. Wird aus der Säure mit Barytwasser als gelber Niederschlag erhalten. — $Pb.C_7H_6O_6 + H_2O$. Aus der Säure und alko- Bleizucker. Weißer Niederschlag; — $Pb.C_7H_6O_6 + PbO$. Aus der Säure und alischem Bleizucker. Gelber Niederschlag.

ophthalsäure (Dioxyhexahydrophthalsäure) $C_8H_6O_6 + 2H_2O$. *Bildung.* Erwärmen von Brommalophtalsäure $C_8H_6BrO_6$ mit Barythydrat (BAEYER, A. 166, 355). Prismen, leicht löslich in Wasser. Schmilzt bei $178-180^\circ$ unter Zersetzung. Im Erhitzen mit HJ Hexahydrophthalsäure $C_8H_8O_6$. Die Säure giebt mit Acetat einen blättrigen Niederschlag, der sich in Essigsäure und in viel heißem Wasser auflöst. Mit Calciumacetat entsteht erst beim Erwärmen ein krystallinischer Niederschlag. — $Pb.C_8H_6O_6 + H_2O$. Aus der Säure und Bleiacetat. — Nadeln.

a $C_9H_{14}O_6$.

crocarbonsäure $C_9H_{11}(CO_2H)_2$. *Bildung.* Durch Kochen von Chlorkorksäure mit Kali und Zerlegen der gebildeten Cyankorksäure $C_9H_{11}(CN)O_4$ durch Kali (GRÖGER, M. 1, 510). — Die freie Säure krystallisirt gut. — $Ag_2.C_9H_{11}O_6$. Unlöslicher Niederschlag.

hydroxycamphoronsäure. *Bildung.* Bei der Oxydation des Camphers mit Chromsäure. Ist in der Mutterlauge von der Darstellung der Camphersäure enthalten (ZEPHAROVICH, J. 1877, 641). — *Darstellung.* Die durch Abdampfen concentrirte Mutterlauge wird mit Wasser verdünnt, welche beim Erkalten nichts mehr von dieser Säure abscheidet, wird auf dem Wasserbade erhitzt, so lange noch rothe Dämpfe entweichen. Dann läßt man die Masse 3–6 Stunden stehen, bis sie krümelig geworden ist und zieht sie hierauf wiederholt mit kaltem Wasser ab, bis die Camphersäure ungelöst bleibt. Die wässrige Lösung erhitzt man zum Kochen und versetzt mit wasser bis zu stark alkalischer Reaction hinzu. Hierdurch wird camphoronsaures Kupfer gefällt. Das Filtrat befreit man durch CO_2 vom Baryt und fällt die nöthigenfalls noch vorhandene Lösung mit Kupferacetat, in der Kälte. Im Niederschlage befinden sich Hydroxycamphoronsäure und eine andere Säure $C_7H_{10}O_6$ (?). Man zerlegt den Niederschlag durch Erhitzen mit H_2S . Die Lösung giebt beim Verdunsten Krystalle von Hydroxycamphoronsäure, in Wasser sehr leicht lösliche Säure $C_7H_{10}O_6$ (Schmelzp.: 145°) bleibt gelöst. Das Filtrat giebt beim Kochen eine neue Fällung, die sich beim Erkalten wieder auflöst.

Sie besteht aus dem Kupfersalze der Säure $C_7H_{10}O_6$. Die freie Säure ist trikline (ZEPHAROVICH, J. 1877, 641) Krystalle, ziemlich löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in heißem. Schmelzp.: $164,5^\circ$. Giebt mit NH_3 und $BaCl_2$ selbst bei Siedehitze, keinen Niederschlag. Die freie Säure giebt mit Kupferacetat erst beim Erhitzen eine Fällung; die Alkalisalze werden aber durch Kupferacetat sofort gefällt. — Erhitzen mit (1 Mol.) Brom auf $120-125^\circ$ entsteht Isooxycamphoronsäure $C_7H_{10}O_6$. — Die freie Säure.

$H_2.C_7H_{10}O_6$. Krystallnadeln. Schmelzp.: 178° . — $Ca_2(C_7H_{10}O_6)_2$, (bei 170°). Gummiartig. — $Ba_2(C_7H_{10}O_6)_2 + 2H_2O$. Nadeln, ziemlich löslich in Wasser. — $Ba_2(C_7H_{10}O_6)_2$, (bei 100°). Krystalle, leicht löslich in Wasser. — $Cu_2(C_7H_{10}O_6)_2$, (bei 140°). Blaugrüner Niederschlag. — $H_2.C_7H_{10}O_6$. Weißer Niederschlag, ziemlich löslich in heißem Wasser, schwer in kaltem Wasser.

cantharidinsäure $C_{10}H_{14}O_6$. *Bildung.* Beim Kochen von Cantharidin $C_{10}H_{12}O_4$ mit Alkalien (DRAGENDORFF, MASING, Z. 1867, 464). Die freie Säure existirt nicht. Salze geben beim Behandeln mit starken Mineralsäuren wieder Cantharidin. — Die freie Säure.

$H_2.C_{10}H_{14}O_6$. — $Na_2.C_{10}H_{14}O_6 + H_2O$. — $K_2.C_{10}H_{14}O_6$. *Darstellung.* 1 g Cantharidin, 0,5735 g Aetzkali und 80 ccm Wasser längere Zeit im Wasserbade erhitzt. — Krystalle. In Wasser von $15-20^\circ$ lösen 4,13 Thle; 100 Thle. siedendes Wasser 8,87 Thle. Salz. In Alkohol (spec. Gew. = 0,820) lösen bei $15-20^\circ$ 0,03 Thle. und bei Siedehitze 0,1 Thle. Salz (Vgl. Z. 1868, 308). — $Mg.C_{10}H_{14}O_6 + 2H_2O$. Krystalle, in kaltem Wasser schwerer löslich als in heißem. — $Ca.C_{10}H_{14}O_6 + H_2O$. — $Sr.C_{10}H_{14}O_6 + \frac{1}{2}H_2O$. — $Ba.C_{10}H_{14}O_6 + \frac{1}{2}H_2O$. — $Zn.C_{10}H_{14}O_6 + 2H_2O$. — $Cd.C_{10}H_{14}O_6 + 4H_2O$. — $Sn.C_{10}H_{14}O_6 + 4H_2O$. — $Pb.C_{10}H_{14}O_6 + 3H_2O$. — $Co.C_{10}H_{14}O_6 + H_2O$. — $Ni.C_{10}H_{14}O_6 + 2H_2O$. — $Pb.C_{10}H_{14}O_6 + 3H_2O$. — $Cu.C_{10}H_{14}O_6 + \frac{1}{2}H_2O$. — $Cu.C_{10}H_{14}O_6 + K_2.C_{10}H_{14}O_6$ (Z. 1868, 308). — $H_2.C_{10}H_{14}O_6 + H_2O$.

L. Säuren $C_nH_{2n-6}O_6$.

1. Rhodizonsäure $C_6H_4O_6 + H_2O$. *Bildung.* Beim Behandeln von Kohlenoxyd (die „schwarze Masse“, welche bei der Kaliumbereitung gewonnen wird) mit Weir (HELLER, A. 24, 1; 34, 232). Beim Behandeln von carboxylsauren Salzen mit Mineralsäuren. $C_{10}H_4O_{10} + 2H_2O = 2C_6H_4O_6$ (LERCH, A. 123, 32). — *Darstellung.* Die „schwarze Masse“ wird durch Schlämmen unter Steinöl möglichst vom Kalium befreit, abgepresst, dann mit starkem Alkohol und hierauf mit wässrigem Alkohol (dem zuletzt etwas Essigsäure zugefügt) angerührt, bis die abgossenen Lösungen nicht mehr getarbt sind und die alkalische Reaction verloren haben. Man wäscht vollends mit schwachem Weingeist und trocknet das rhodizone Kalium im Vacuum (WILL, A. 118, 189).

Die freie Säure (durch Zerlegen der carboxylsauren Salze erhalten) bildet farblose rhombische Prismen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Die Lösungen färben sich beim Kochen morgenroth und werden beim Abkühlen wieder farblos. Bei Gegenwart von überschüssigem Alkali geht die Rhodizonsäure in Krokonsäure $C_5H_3O_5$ über.

oder verdünnte Salpetersäure oxydiren zu Leukonsäure $C_6H_5O_6$. — Dreibasische Säure

$K_2.C_6H_4O_6 + H_2O$ (im Vacuum getrocknet). Roth-pulver. Löslich in 150 Thln. Wasser, leichter in heissem. Unlöslich in Weingeist. Wird bei Gegenwart von Alkalien blassgelb (Krokonsaures Kalium) (WILL). — $Ba.C_6H_4O_6 + H_2O$ (im Vacuum getrocknet). Derselbe rothe Niederschlag, aus dem Kalisalz und $BaCl_2$. Wird nach dem Trocknen dunkelbraun $Pb_3.(C_6HO_6)_2 + 2H_2O$. Aus dem Kaliumsalz und Bleizucker. — Dunkelrother Niederschlag, nach dem Trocknen im Vacuum schwarz (W). — $Pb_3.(C_6HO_6)_2 + 2Pb(HO)_2$. Dunkelkrystallinischer Niederschlag, aus der freien Säure und Bleiacetat (LERCH). — $Ag_3.C_6HO_6$. Derselbe purpurrothe Niederschlag, nimmt beim Trocknen grünen Metallglanz an.

2. Säuren $C_6H_6O_6$.

1. Akonitsäure $(CO_2H).CH_2.C(CO_2H):CH.(CO_2H)$. *Vorkommen.* An Kalk gebunden in Aconitumarten, in Equisetum fluviatile (BAUP, A. 77, 293); im Kraut von Delphinium consolida (WICKE, A. 90, 98); in Achillea Millefolium (ZANON, A. 58, 21; HLAŠT J. 1857, 331); im Zuckerrohrsaft und Colonialzucker (BEHR, B. 10, 351); im Rübensaft (LIPPMANN, B. 12, 1650); die Blätter von Adonis vernalis halten 10% Akonitsäure an Kalk und Kali gebunden (LINDEROS, A. 182, 365). — *Bildung.* Bei Erhitzen der Citronensäure $C_6H_8O_7$; bei längerem Kochen von Citronensäure mit Salzsäure (DESSAIGNES, J. 1856, 463), rascher beim Erhitzen mit Salzsäure im Rohr 130–140° (HERGT, J. 1873, 596) oder beim Kochen mit HBr (MERCADANTE, J. 1871, 187). Beim Erhitzen von Citronensäure mit Jodwasserstoffsäure im Rohr entsteht Citronensäure, neben wenig Akonitsäure (KÄMMERER, J. 139, 269). — *Darstellung.* Je 100 g Citronensäure werden in Rundkölblehen rasch erhitzt und so lange im Sieden erhalten, bis ein (1/2 Meter lange) Ableitungsrohr eben seiner ganzen Länge nach mit öligen Tropfen befüllt ist. Man gießt den Kolbeninhalt in eine warme Schale, giebt je 15 g Wasser hinzu und kühlt mehrere Stunden auf dem Wasserbade, bis die Masse beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Dann wird dieselbe zerkleinert und mit alkohol- und wasserfreiem Aether überschichtet. Die Hälfte der angewandten Citronensäure bleibt ungelöst zurück. Die ätherische Lösung verdunstet man und krystallisirt den Rückstand aus Wasser um (PAWOLLECK, A. 178, 179). HUNAEUS (B. 9, 1751) räth Citronensäure 1 Tag lang (im Paraffinbade) bei 140° im Salzbade zu erhitzen, die Masse in Wasser zu lösen, zu verdampfen und dann wie PAWOLLECK zu verfahren.

Vierseitige Blättchen. Schmilzt unter Zersetzung bei 186–187° (BEHR), dabei CO_2 und Itakonsäure zerfallend. $C_6H_6O_6 = CO_2 + C_5H_6O_4$. Dasselbe erfolgt beim Erhitzen mit Wasser auf 180° (PEBAL, A. 98, 94). — 100 Thle. Wasser von 13° lösen 18,62 Thle. Akonitsäure (DESSAIGNES, A. Spl. 2, 189). Löslich in 2 Thln. Weingeist (von 80%) bei 12° (BAUP, A. 77, 293). Leicht löslich in absolutem Aether (Unterabsetzung von Citronensäure). Wird von Natriumamalgam in Tricarballoxylsäure $C_6H_8O_6$ übergeführt. Verbindet sich mit rauchender Bromwasserstoffsäure bei 100° zu Bromtricarballoxylsäure $C_6H_7BrO_6$ und mit unterchloriger Säure zu Chlorcitronensäure $C_5H_7ClO_6$. Akonitsaurer Kalk geht bei der Gährung mit Käse in Bernsteinsäure über (DESSAIGNES, J. 1850, 375).

Salze: BAUP. — $(NH_4)_2.H.C_6H_3O_6$. Leichter löslich in Wasser als das folgende $(NH_4)H_2.C_6H_3O_6$. Warzen oder Blätter. Löslich in 6,5 Thln. Wasser von 15° (Vgl. $Na_2H.C_6H_3O_6 + xH_2O$). — $K_3.C_6H_3O_6$. Löslich in 11 Thln. Wasser von 15°. — $Ca_3.(C_6H_3O_6)_2 + 2H_2O$ (BEHR). Kleine Krystalle, löslich in 99 Thln. Wasser von 15° (BAUP). Eine Lösung der

bleibt beim Kochen mit überschüssigem Kalkwasser keinen Niederschlag (Unterschied von Citronensäure. — $Ba_3(C_6H_5O_6)_2$ (bei 110°). Gallertartiger Niederschlag (CRASSO, A. 34, 60). — $Pb_3(C_6H_5O_6)_2 + 3H_2O$ (?). Flockiger Niederschlag (BUCHNER); — $Pb_3(C_6H_5O_6)_2 + 2PbO + 2H_2O$. Durch längeres Kochen von akonitsaurem Ammoniak mit Bleiessig (OTTO, A. 127, 180). — $Mn_3(C_6H_5O_6)_2 + 12H_2O$. — $Ag_3C_6H_5O_6$. Aus dem neutralen Ammoniaksalz und $AgNO_3$. Dickflockiger Niederschlag, wird beim Trocknen krystallinisch. Etwas löslich in Wasser. — Eisenchlorid mit Citronensäure versetzt, wird durch NH_3 gefällt. Bei Gegenwart von selbst kleinen Mengen Citronensäure wird die Fällung verhindert.

Methylester $C_9H_{12}O_6 = (CH_3)_3.C_6H_5O_6$. Aus der Säure mit Holzgeist und HCl (CHAEUS). — Siedep.: 270—271°.

Aethylester $C_{11}H_{14}O_6 = (C_2H_5)_3.C_6H_5O_6$. Siedep.: 275° (MERCADANTE). Spec. Gew. = 1,14 bei 14° (CRASSO, A. 34, 59). — Damit identisch (?) das Produkt aus Citronensäureester und PCl_3 bei 100° (CONEN, B. 12, 1655). — Flüssig. Siedep.: 250—253° bei 250 mm. Spec. Gew. = 1,1061.

2. Aceconitsäure. Bildung. Bei der Einwirkung von Natrium auf Bromessigester entsteht Aceconitsäureester $(C_2H_5)_3.C_6H_5O_6$, neben dem wahrscheinlich isomeren Citracetsäureester. $3C_2H_5BrO_2.C_2H_5 + 3Na = 3NaBr + (C_2H_5)_3.C_6H_5O_6 + H_2$ (BAEYER, A. 135, 56). Bei der Destillation im Vacuum geht bei 200° das Gemenge über, das sich durch Destillation nicht trennen lässt. — Aceconitsäure krystallisiert leicht in warzenförmig vertheilten Nadeln. Leicht löslich in Aether. Giebt beim Erhitzen im Röhrchen kein krystallisierendes Sublimat. — Das Baryumsalz bildet kleine schwerlösliche Krystalle. Die Lösung des Calciumsalzes trübt sich beim Erwärmen. — $Ag_3C_6H_5O_6 + H_2O$. Körniger Niederschlag.

Aethylester $C_{11}H_{14}O_6 = (C_2H_5)_3.C_6H_5O_6$. Leichter als Wasser und darin unlöslich.

3. Citracetsäure $C_6H_6O_6$ (?). Verseift man den rohen Aceconitsäureester mit Baryt, krystallisiert zunächst aceconitsaures Baryum, in Lösung bleibt amorphes gummiartiges citracetsaures Baryum $Ba_3(C_6H_5O_6)_2 + 2H_2O$, das übrigens nicht rein erhalten wurde. Die freie Citracetsäure krystallisiert nicht. — $Pb_3(C_6H_5O_6)_2 + 2H_2O$ (?).

Kaffeelsäure $C_7H_8O_6$. Im Kaffee (MULDER, VLAANDEREN, J. 1858, 262).

Säuren $C_nH_{10}O_6$.

1. Glykuvinsäure $C_5H_{10}O_6 = C_5H_8O_4 + 2H_2O$ (?). **Bildung.** Bei der trocknen Destillation von Glycerinsäure (BÖTTINGER, A. 196, 94). — **Darstellung.** Man destillirt 300 g Glycerinsäure, beseitigt die ersten 120 ccm des Destillates und fängt die folgenden 50 ccm bei 100° auf. Diese Portion erstarrt und wird mit kaltem Wasser gewaschen.

Große Blätter (aus Wasser), oder lange Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzpt.: 245—247°. Löst sich reichlich in lauem Wasser, die Lösung reagirt kaum sauer. Wird von Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) zu Oxalsäure oxydirt. Mit Chromsäure entsteht Essigsäure; ebenso beim Schmelzen mit Aetzkali.

$K_2C_5H_8O_4$ (im Exsiccator getrocknet). — $CaC_5H_8O_4$. Rhombische Krystalle. Verliert bei 100° $2H_2O$ und entspricht dann der Formel $CaC_5H_6O_4$. — $BaC_5H_8O_4 + 2H_2O$. Sechseckige Krystalle. Leicht löslich in heißem Wasser, schwerer in kaltem. Geht bei 130° über in $BaC_5H_6O_4$. — $AgC_5H_8O_4$ (bei 100°). Nadeln, leicht löslich in Wasser (B., B. 14, 316).

2. Diacetbernsteinsäure $C_7H_8O_6$. **Bildung.** Der Diäthylester dieser Säure entsteht beim genauen Zersetzen von Natriumacetessigester mit Jod $2C_2H_5O.CHNa + C_2H_5 + 2J = (CH_3.CO).CH.CO_2.C_2H_5 + 2NaJ$ (RÜGHEIMER, B. 7, 892). **Darstellung.** Reiner Natriumacetessigester wird mit reinem Aether zum dünnen Brei angerührt und mit der richtigen Jodmenge (in gesättigter ätherischer Lösung in kleinen Portionen versetzt HARROW, 301, 144).

Der Diäthylester $C_7H_{10}O_6(C_2H_5)_2$ bildet rhombische Tafeln. Schmelzpt.: 78°. Sehr löslich in Alkohol, Aether, Benzol. Sehr unbeständig. Die freie Diacetbernsteinsäure scheint nicht existenzfähig zu sein. — Der Ester zerfällt bei längerem Kochen mit verd. Schwefelsäure in Alkohol, CO_2 , Pyrotritarsäureäthylester $C_7H_{10}O_6.C_2H_5$ und Carbopyrotritarsäureester $C_7H_8O_6.C_2H_5$, resp. freie Carbopyrotritarsäure (HARROW).

Carobopyrotritarsäure, Diacetbernsteinsäureanhydrid (? $C_7H_8O_6 = \begin{matrix} C_2H_5O \\ CO_2H \end{matrix} \backslash CH$). **Bildung.** Bei kurzem Kochen von Diacetbernsteinsäureester mit verd. Schwefelsäure entsteht Carbopyrotritarsäureester, bei längerem freie Carbopyrotritarsäure.

(HARROW). — *Darstellung*. Man kocht längere Zeit je 20 g Diac bernsteinsäureester mit verd. Schwefelsäure (1:10) und destillirt den gebildeten Pyrotritarsäureester im Dampfstrom. Aus dem Rückstande krystallisirt die freie Carbopyrotritarsäure.

Die Carbopyrotritarsäure $C_8H_8O_6$ krystallisirt aus kochendem Wasser, wo nicht leicht löslich ist, in sehr kleinen Nadeln. Schmelzp.: $230-231^\circ$. Fast unlöslich in kaltem Wasser; leicht löslich in Alkohol und Aether. Einbasische Säure. Kocht sie mit überschüssigem Natron, so geht sie in Diacetbernsteinsäure (?) über, wenn man die Lösung dann, mit $AgNO_3$, einen weissen Niederschlag $C_8H_8O_6 \cdot Ag_2$. Vervandelt man die mit höchst conc. Kalilauge gekochte Lösung der Carbopyrotritarsäure in Schwefelsäure, so wird unveränderte Carbopyrotritarsäure niedergeschlagen. — Beim Erhitzen in CO_2 und Pyrotritarsäure $C_7H_8O_5$. Wird beim Schmelzen mit Essigsäure und Bernsteinsäure gespalten.

$Na.C_8H_7O_6 + 3H_2O$ (?). Lange Nadeln, wenig löslich in Alkohol. — $Ag.C_8H_7O_6$. Fällt als Niederschlag, krystallisirt aus heissem Wasser in feinen Nadeln.

Aethylester $C_{10}H_{12}O_6 = C_2H_5.C_8H_7O_6$. *Bildung* — s. Carbopyrotritarsäure. Steht auch aus dem Silbersalz und C_2H_5J . — Blättchen (aus Aether). Schmelzp.: $150-151^\circ$. Fast unlöslich in kaltem Wasser, etwas löslich in siedendem, leicht in Alkohol, Benzol. Löst sich leicht in verdünnter Natronlauge und wird daraus durch Säuren gefällt. Zerfällt bei längerem Kochen mit verd. Schwefelsäure in Alkohol und Pyrotritarsäure.

5. Säuren $C_9H_{12}O_6$.

1. **Oxycamphoronsäure** $C_9H_{12}O_6 + H_2O$. *Bildung*. Beim Erhitzen von krystalliner Camphoronsäure $C_9H_{12}O_5 + H_2O$ mit (1 Mol.) Brom auf 130° (KACHLER, A. 15). Schiefprismatische Krystalle (aus Wasser). Dimorph. (ZEPHAROVICH, J. 1877). Schmilzt nach dem Entwässern bei 210° . Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Benzol. Destillirt unzersetzt. Zweibasisch(-dreiatomige?) Säure. Die Salze sind meist leicht löslich in Wasser.

$K_2.C_9H_{10}O_6$ (bei 130°). Gummi; — $KH.C_9H_{10}O_6 + H_2O$. — $Ca.C_9H_{10}O_6$ (bei 220°) artig. — $Ba.C_9H_{10}O_6 + H_2O$. Blättchen. — $Pb_3(C_9H_9O_6)_2 + 2H_2O$. Aus der Säure und Bismut — Niederschlag. — $Ag_2.C_9H_{10}O_6$. In Wasser ziemlich löslich.

2. **Isooxycamphoronsäure**. *Bildung*. Aus Hydrooxycamphoronsäure $C_9H_{14}O_6$ (1 Mol.) Brom bei $120-125^\circ$ (KACHLER, A. 191, 152). — Triklone Tafeln. (ZEPHAROVICH, J. 1877, 642). Schmelzp.: 226° .

LI. Säuren $C_nH_{2n-8}O_6$.

1. **Tannoxylsäure** $C_7H_8O_6$. *Bildung*. Eine Lösung von Galläpfeltannin in verdünnter Kalilauge bleibt 3—4 Tage (in flacher Schicht) an der Luft stehen, fast undurchsichtig dunkelroth erscheint. Bleizucker erzeugt dann einen ziegelrothen Niederschlag, den man mit Essigsäure wäscht (BÜCHNER, A. 53, 369). — Die freie Säure ist braunroth, amorph.

$2Pb.C_7H_4O_6 + Pb(OH)_2$ (?). Ziegelrother Niederschlag, wenig löslich in kochender Essigsäure.

2. Säuren $C_8H_8O_6$.

1. **Succinylbernsteinsäure** $CH_3.CO.CH.CO_2H$. *Bildung*. Der Aethylester $CH_3.CO.CH.CO_2H$ entsteht bei der Einwirkung von Natrium oder Kalium auf Bernsteinsäureester.

$2(C_2H_5)_2.C_4H_4O_4 = (C_2H_5)_2.C_8H_8O_6 + 2C_2H_5.OH$. (FEHLING, A. 49, 186). — Succinylbernsteinsäureester bildet hellgelbe triklone Krystalle; Schmelzp.: $126-127^\circ$ (HERBAST, B. 8, 1039), unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether, Benzol. Die Lösungen werden hellblau. Verhält sich wie eine schwache zweibasische Säure, deren Alkylsalze $CH_3.CO.C.Mé.CO_2.C_2H_5$ schon durch CO_2 zerlegt werden. Eine alkalische Lösung $CH_3.CO.C.Mé.CO_2.C_2H_5$ zersetzt sich beim Stehen in der Kälte. Bleibt, durch aufgeossenes Benzol Luft abgeschlossen, so wird aus der Lösung durch CO_2 unverändert gebliebener Succinylbernsteinsäureester gefällt, aus dem Filtrat davon fällt Essigsäure Succinylbernsteinsäuremonoäthylester $C_2H_5.H.C_8H_8O_6$. Filtrirt man diesen Körper ab und gießt das Filtrate verdünnte Schwefelsäure, so erhält man einen gelblichen, mikrokrySTALLINEN Niederschlag.

chlag, der vielleicht freie Succinylbernsteinsäure ist. Die Flüssigkeit hält ch Hydrochinon $C_6H_6O_2$. Wird in die alkalische Lösung des Succinylbernsteesters Luft geleitet, so bräunt sie sich unter Sauerstoffabsorption. Essigt nun unveränderten Ester und Succinylbernsteinsäuremonoäthylester, ver Schwefelsäure scheidet Succinylbernsteinsäure (?) und Hydrochinondicarbon- H_6O_6 aus (HERRMANN, B. 10, 108). — Verhalten von Succinylbernsteinsäureester Cl_2 : REMSEN, B. 9, 8.

$(C_7H_9O_2)_2.C_4H_4O_6$. *Bildung*: Aus Succinylbernsteinsäureester und alkoholischem Aetz-REMSEN, B. 8, 1409). — Rother krystallinischer Niederschlag. — $K_2.C_{12}H_{14}O_6$. *lung*. Wie die Natriumverbindung. — Orangefarbig. — $KH.C_{12}H_{14}O_6$. Farblos. *AN*. — $Mg.C_{12}H_{14}O_6 + 2H_2O$. Durch Füllen einer wässrigen Lösung der Kaliumver- mit Magnesiasalz (H.). — Purpurfarbener Niederschlag. — $Ca.C_{12}H_{14}O_6 + H_2O$. Citronen- niederschlag; aus dem Ester und Kalkwasser (R.). — $Ba.C_{12}H_{14}O_6 + H_2O$. Rosenrother lag. Kann ohne Zersetzung mit Wasser oder Alkohol gekocht werden (R.).

cinylbernsteinsäuremonoäthylester $C_{10}H_{12}O_6 = C_2H_5.H.C_4H_4O_6$. *Bildung* — Grünlichweißes Krystallpulver. Schmilzt unter CO_2 -Entwicklung bei 98° . Iwer löslich in kaltem Wasser, schwierig in kaltem Alkohol und Aether. Zerfällt chen mit Wasser in CO_2 und Succinylpropionsäureester $C_7H_9.C_4H_4O_6$.

pektolaktinsäure $C_8H_8O_6 + 2^1_2H_2O$. *Bildung*. Entsteht, neben Gallaktinsäure ., beim Kochen von Milchzucker mit Natronlauge und weniger Kupferoxyd als gen Oxydation von Milchzucker erforderlich ist. Bei überschüssigem Kupferoxyd nur Gallaktinsäure. Man trennt beide Säuren durch Füllen ihrer neutralen mit Bleizucker. Dadurch fällt nur Gallaktinsäure aus und aus dem Filtrat wird leissig Pektolaktinsäure niedergeschlagen. (BOEDECKER, STRUCKMANN, A. 100, Bräunlichgelber Syrup, der bei höherer Temperatur zu einem zerfließlichen Firnis- net. Die über Schwefelsäure getrocknete Säure hält $2^1_2H_2O$, von denen $1^1_2H_2O$ entweichen. In Alkohol und Wasser in allen Verhältnissen löslich, unlöslich in Reducirt beim Kochen FEHLING'sche Lösung und ammoniakalische Silberlösung iegelbildung. Die mit Barytwasser neutralisirte Säurelösung wird durch Alkohol nicht aber eine mit Kalk neutralisirte.

$C_8H_8O_6 + 4^1_2H_2O$. Pulver. — $(FeO)_2.C_8H_8O_6.2Fe_2O_3 + 7H_2O$?. Rostfarbiger Nieder- halten durch Füllen des Ammoniaksalzes mit Eisenoxydacetat.

nsäure $C_9H_{10}O_6$. *Bildung*. Beim Erhitzen von Citronensäure (oder Akonit- nit conc. Salzsäure auf $190-200^\circ$, wobei die Röhren von Zeit zu Zeit geöffnet nüssen (HERGT, J. pr. (2) 8, 372). $2C_6H_8O_7 = C_9H_{10}O_6 + 2CO_2 + CO + 3H_2O$. — lampft den Röhreninhalt auf dem Wasserbade, lässt den Rückstand (1 Tag) stehen, rystallinisch geworden ist, und entfernt durch conc. Salzsäure eine syrupförmige Die zurückbleibende Dikonsäure wird aus Wasser krystallisirt. — Kleine (mono- Krystalle. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether. Schmilzt unter schwacher g bei $199-200^\circ$. Beginnt bei 190° zu sublimiren. Zweibasisch-dreiatomige Säure, alze (bis auf das Zinnoxidul-, Eisenoxyd- und basische Bleisalz) leicht löslich in sind.

$C_9H_{10}O_6$. Zerfließlich. Schmelzp. 95° . — $K_2.C_9H_{10}O_6$. Zerfließlich. — $Mg.C_9H_{10}O_6 + Ca.C_9H_{10}O_6 + H_2O$. — $Sr.C_9H_{10}O_6 + 5H_2O$. — $Ba.C_9H_{10}O_6 + 3H_2O$. Krystallkrusten, n Wasser leichter löslich, als in heißem. Verliert erst bei 200° alles Wasser: — O_2 ?. Amorph, sehr leicht löslich. — $Zn.C_9H_{10}O_6 + 6H_2O$. Monokline Tafeln: — $O_2 + 7H_2O$. — $Sn_2(OH)(C_9H_{10}O_6) + 4H_2O$. — $Mn.C_9H_{10}O_6 + 5H_2O$. — $Fe'''(OH)_2.C_9H_{10}O_6 + H_2O + 6H_2O$. — $Ni.C_9H_{10}O_6 + 6H_2O$. — $Cu.C_9H_{10}O_6 + 3H_2O$.

ylester $C_{13}H_{18}O_6 = (C_2H_5)_2.C_9H_{10}O_6$. *Bildung*. Aus der Säure mit Alkohol und Schweres, nicht destillirbares Oel.

ophyllinsäure $C_{20}H_{32}O_6$ — s. Caryophyllin.

Säuren mit 7 Atomen Sauerstoff.

LI. Säuren $C_nH_{2n}O_7$.

onsäure $C_6H_{12}O_7$. *Bildung*. Bei der Oxydation von Glukose oder Rohr- nit Chlor (HLASIWETZ, HABERMANN, A. 155, 121) oder Brom (KILIANI, A. 205, Wasser. $C_6H_{12}O_6 + Cl_2 + H_2O = + C_6H_{12}O_7 + 2HCl$. — *Darstellung*. Man lässt

ein Gemisch von 1 Thl. Glukose, 5 Thln. Wasser und 1 Thl. Brom in der Kälte einige Stunden stehen, treibt dann das noch absorbierte Brom durch Einblasen von Luft aus und trägt nun so lange feuchtes Silberoxyd ein, bis die Lösung etwas Silber enthält. Man filtrirt, wäscht den Niederschlag mit siedendem Wasser, behandelt Filtrat und Waschwasser mit H_2S und sättigt die freie Säure mit $CaCO_3$.

Die freie Säure ist ein Syrup. Hält, nach längerem Stehen über Chlorcalcium, $2H_2O$ (GRIESSHAMMER, J. 1879, 852). Unlöslich in starkem Alkohol. Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung (KILIANI, A. 205, 185). — Eine wässrige Glukonsäurelösung wird von Metallsalzen nicht gefällt. Zerfällt bei anhaltendem Behandeln mit Brom in Bromoform, Bromessigsäure und Oxalsäure (HABERMANN, A. 162, 301). Mit Ag_2O entsteht sehr leicht Glykolsäure; mit HNO_3 (spec. Gew. = 1,4) Zuckersäure, Cassonsäure und Oxalsäure (HOENIG, J. 1879, 667). Die Alkalisalze krystallisiren nicht (H., H.).

$(NH_4)_2 \cdot C_6H_{10}O_7 + 6H_2O$ (GRIESSHAMMER). — $K_2C_6H_{11}O_7 + 3H_2O$. Nadeln (G.).

$Ca(C_6H_{11}O_7)_2 + 2H_2O$. Gruppen verwachsener Wäzchen, aus feinen Nadeln bestehend. Bildet beim Krystallisiren Rinden, die aus der Flüssigkeit herauswachsen. Leicht löslich in warmem Wasser. 100 Thle. Wasser von $16,5^\circ$ lösen 3,8 Thle. wasserfreies Salz (HABERMANN, A. 162, 299). — $Ca \cdot C_6H_{10}O_7$ (bei 120°). *Darstellung.* Man trägt in eine lauwarne Lösung des einbasischen Calciumsalzes Kalkhydrat ein, filtrirt und erhitzt das Filtrat zum Kochen. Das zweibasische Calciumsalz scheidet sich fast vollständig aus (HLASIWETZ, A. 158, 257). — $Ba(C_6H_{11}O_7)_2 + 3H_2O$. Prismatische Krystalle. 100 Thle. Wasser von $15,5^\circ$ lösen 3,3 Thle. und bei $17,1^\circ$ 1 Thl. wasserfreies Salz (HABERMANN, A. 162, 301); hält $2H_2O$ (G.); — $Ba \cdot C_6H_{10}O_7$ (bei 120°) (H. A., 158, 258). — $Zn(C_6H_{11}O_7)_2 + 5H_2O$ (G.). — $Cd(C_6H_{11}O_7)_2$. Krystallisiert nicht. Unlöslich in Alkohol. — $Pb_2 \cdot C_6H_8O_7$ (bei 120°). *Darstellung.* Durch Fällern des einbasischen Calciumsalzes mit Bleiessig. — $Pb(C_6H_{11}O_7)_2$. (G.).

Aethylester $2C_6H_{11}(C_2H_5)O_7 + CaCl_2$. *Darstellung.* Man rührt das Calciumsalz mit absolutem Alkohol an und leitet Salzsäuregas ein (HLASIWETZ, HABERMANN, A. 155, 127).

Krystalle. Versetzt man die wässrige Lösung der Verbindung mit etwas Alkohol und concentrirter Glaubersalzlösung und verdunstet das Gemenge im Vacuum, so nimmt Alkohol aus dem Rückstande den freien Ester auf. Derselbe bildet wavelitartig gruppirte Nadeln.

Paraglukonsäure $C_6H_{12}O_7$. *Bildung.* Bleibt Glukonsäure einige Zeit mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,3) in Berührung, so löst sie sich, und verdampft man die mit NH_3 neutralisirte Lösung, so krystallisirt paraglukonsaures Ammoniak (HÖNIG, M. 1, 49). — Die freie Säure ist ein in absolutem Alkohol unlöslicher Syrup. Ihre wässrige Lösung wird von Metallsalzen nicht gefällt.

$NH_4 \cdot C_6H_{11}O_7$ (bei 100°). Monokline Krystalle. Wenig löslich in Alkohol von 60° . — $K_2C_6H_{11}O_7$ (bei 100°) Krystalle. — $Ca(C_6H_{11}O_7)_2$ (bei 100°) Amorph, wird aus der wässrigen Lösung durch Alkohol gefällt. — BaA_2 (bei 100°). Glasartige, amorphe Masse, sehr leicht löslich in Wasser. Wird aus der wässrigen Lösung durch Alkohol in Flocken gefällt. — $Pb_2 \cdot C_6H_8O_7$. Durch Fällern eines paraglukonsauren Salzes mit Bleiessig.

2. Mannitsäure $C_6H_{12}O_7$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Mannit (GORUP, A. 118, 259). $C_6H_{14}O_6 + O_2 = C_6H_{12}O_7 + H_2O$. — *Darstellung.* Man mischt 1 Thl. Mannit und 2 Thln. Platinmohr, befeuchtet das Gemenge mit Wasser und lässt es bei $30-40^\circ$ stehen, unter beständiger Erneuerung des verdunsteten Wassers, bis aller Mannit oxydirt ist (bei $20-30^\circ$ Mannit sind dazu drei Wochen erforderlich). Dann löst man in Wasser, fällt mit Bleiessig und zerlegt den Niederschlag durch H_2S .

Syrup. Starke Säure; löst Eisen und Zink unter Wasserstoffentwicklung. Reducirt Silberlösung und FEHLING'sche Lösung in der Wärme. Wird von Metallsalzen im Allgemeinen nicht gefällt, nur Bleizucker giebt eine unvollständige Fällung, Bleiessig bewirkt eine völlige Fällung. Ebenso geben überschüssiges Kalk- und Barytwasser eine Fällung. Mannitsäure ist in Wasser und Alkohol in allen Verhältnissen löslich, sehr wenig in Aether. Fängt bei 80° an sich zu zersetzen. Die Salze sind amorph oder körnig-krystallinisch, in Wasser meist löslich, unlöslich in Alkohol.

$Ca \cdot C_6H_{10}O_7$. Pulver, wird aus der wässrigen Lösung durch Alkohol gefällt. — $Pb \cdot C_6H_8O_7$. *Darstellung.* Durch Kochen von Mannitsäure mit Bleioxyd. — Körnig-krystallinisch. Wird beim Kochen mit Wasser harzartig. — $Cu \cdot C_6H_{10}O_7$. — $Ag_2 \cdot C_6H_{10}O_7$. Käsiges Niederschlag, färbt sich rasch dunkel.

3. Dextronsäure $C_6H_{12}O_7$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Dextrin (HABERMANN, A. 162, 297), Amylum und Paramylum (HABERMANN, A. 172, 11) mit Brom und Silberoxyd. *Darstellung.* Man erhitzt je 50 g Dextrin oder Stärke mit 300 ccm Wasser und 40 g Brom in verschlossenen Gefäßen, im Wasserbade, bis das Brom verschwunden ist. Dann werden noch zweimal je 40 g Brom eingetragen, hierauf die Flüssigkeit erhitzt, um das freie Brom und $CHBr_3$ zu

reagen und mit Silberoxyd neutralisirt. Man filtrirt, behandelt das Filtrat mit H_2S und sättigt die freie Säure mit $CaCO_3$.

Dextronsäure ist ein sehr schwer krystallisirender Syrup. Dreht rechts, um etwa 5° mehr als Glukonsäure. Das Baryumsalz der Dextronsäure geht bei häufigem Umkrystallisiren in Glukonsäuresalz über. Auch das Calciumsalz scheint bei längerem Sieden mit Wasser in Calciumglukonat überzugehen. — Bei weiterer Behandlung mit Brom entstehen aus Dextronsäure $CHBr_3$, Bromessigsäure und Oxalsäure.

$CaC_6H_{11}O_7 \cdot \frac{1}{2}H_2O$. Krystallisirt leichter als glukonsaures Calcium. 100 Thle. Wasser lösen bei $16,5^\circ$ 3,1 Thl. wasserfreies Salz. — $BaC_6H_{11}O_7 \cdot \frac{1}{2} + 4H_2O$. Prismatische Krystalle 10 Thle. Wasser von $15,5^\circ$ lösen 3,7 Thle. und bei 27° 18,6 Thle. wasserfreies Salz. — $KC_6H_{11}O_7$ bei 100° . Wird aus der wässrigen Lösung durch Alkohol flockig gefällt.

Aethylester $2C_2H_5(C_6H_9O_7) + CaCl_2$. *Bildung.* Beim Sättigen eines Gemenges von absolutem Alkohol und dem Calciumsalz mit Salzsäuregas (HABERMANN, A. 162, 301). Krystalle.

Glykogensäure $C_6H_{12}O_7$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Glykogen $C_6H_{10}O_6$ mit Brom und Silberoxyd (CHITTENDEN, A. 182, 206). Ist vielleicht identisch mit Dextronsäure. Die freie Säure ist ein Syrup.

$CaC_6H_{11}O_7 \cdot \frac{1}{2}$. Mikroskopische Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem. Wird aus der wässrigen Lösung durch Alkohol gefällt. — $BaC_6H_{11}O_7 \cdot \frac{1}{2} + 3H_2O$. Große Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol; giebt beim Kochen mit Barytwasser einen Niederschlag $C_6H_{10}O_7 \cdot Ba$ bei 100° . — $CdC_6H_{11}O_7 \cdot \frac{1}{2}$ bei 100° . Gummi, unlöslich in Alkohol. — $C_6H_8O_7 \cdot Pb_2$. *Bildung.* Beim Fällern der freien Säure mit Bleizucker oder Bleisig oder des Calciumsalzes mit Bleisig. — $Mn(C_6H_{11}O_7 \cdot \frac{1}{2})$ bei 100° . — $CoC_6H_{11}O_7 \cdot \frac{1}{2} + H_2O$. —

LIII. Säuren $C_nH_{2n-2}O_7$

Säuren $C_7H_{12}O_7$.

1. Aporsorbinsäure. *Bildung.* Entsteht, neben Traubensäure, Weinsäure und Oxalsäure, bei der Oxydation von Sorbin $C_6H_{11}O_6$ durch Salpetersäure (DESSAIGNES, A. Spl. 243). — *Darstellung.* Man erwärmt 1 Thl. Sorbin mit 2 Thln. Salpetersäure Spec. Gew. = 1,33 und 2 $\frac{1}{2}$ Thln. Wasser und entfernt die gebildete Traubensäure und Weinsäure durch Destillation des sauren Ammoniaksalzes. Aus dem Filtrat davon wird durch Calciumacetat Mesosorbinsäure und dann durch Bleizucker Aporsorbinsäure niedergeschlagen. — Blättchen oder dünne Nadeln. Schmilzt unter Wasserverlust bei 110° . 1 Thl. Säure löst sich in 1,63 Thln. Wasser von 15° . Zweibasische Säure. — Das saure Ammoniaksalz krystallisirt und ist in Wasser leicht löslich. — $CaC_7H_{10}O_7 + 4H_2O$. — $C_7H_8O_7 \cdot Pb_2 + H_2O$. Nicht krystallinisch. — $C_7H_{12}O_7$. Amorph.

2. Cassonsäure. *Bildung.* Bei der Oxydation von Rohrzucker (SIEWERT, J. 1859, 66) oder Glukonsäure (HOENIG, J. 1879, 667) mit Salpetersäure. — *Darstellung.* Man verfährt wie bei der Darstellung von Zuckersäure, entfernt die gebildete Zuckersäure und Oxalsäure durch Calcium und zuckers. Calcium und als saures zuckers. Ammoniak und fällt durch Bleizucker Cassonsäure aus. — Dicker, röthlicher Syrup. Reducirt ammoniakalische Silberlösung. Spiegelbildung. Bildet keine sauren Salze.

$BaC_7H_{10}O_7$ (bei 98°) Niederschlag. Zersetzt sich bei $112-115^\circ$. Löslich in Salmiak.

Säuren $C_8H_{14}O_7$.

1. Trioxyadipinsäure. *Bildung.* Beim Kochen von Tribromadipinsäure $C_6H_4Br_3O_4$ mit Barytwasser (LIMPRICHT, A. 165, 269). — Leicht löslich in Wasser und Alkohol, wenig in Aether. — $BaC_8H_{10}O_7 + \frac{1}{2}H_2O$ bei 85° . Pulver, sehr leicht löslich in Wasser, ganz unlöslich in Alkohol.

2. Hydruvinsäure. *Bildung.* Man fällt Brenztraubensäure $C_4H_4O_5$ mit Barytwasser, zerlegt den Niederschlag, unter Wasser, mit CO_2 (BÖTTINGER, B. 5, 956). $2C_4H_4O_5 + O = C_8H_{10}O_7$. — $BaC_8H_{10}O_7$. Wird aus der wässrigen Lösung durch Alkohol gefällt.

3. Glykuronsäure. *Bildung.* Beim Kochen von α - oder β -Camphoglykuronsäure $C_{16}H_{24}O_{11}$ mit 5procentiger Salzsäure. $C_{16}H_{24}O_{11} + H_2O = C_8H_{10}O_7 + C_8H_{14}O_7$ (Campher) (SCHMIEDEBERG, MEYER, H. 3, 437). — Syrup, leicht löslich in Alkohol. Geht beim Erhitzen oder Stehen in das krystallisirte Anhydrid $C_8H_8O_6$ über. Liefert bei der

Oxydation mit Salpetersäure oder mit CrO_3 und Schwefelsäure: CO_2 , Ameisensäure und Camphersäure.

Das neutrale Baryumsalz $\text{Ba}(\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_7)_2$ ist amorph, in Wasser leicht löslich und daraus durch Alkohol fällbar. Ein basisches Baryumsalz erhält man durch Fällen einer conc. wässrigen Lösung der Säure mit Barytwasser. — Das neutrale Bleisalz krystallisiert in kleinen Säulen und wird aus der wässrigen Lösung durch Alkohol gefällt; das basische Bleisalz ist unlöslich.

Anhydrid $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$. Monokline Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser, völlig unlöslich in Alkohol. Die syrupartige, wässrige Lösung wird aber durch Alkohol nicht unmittelbar gefällt. Rechtsdrehend. Reducirt, in der Wärme, Fehling'sche Lösung. Hindert die Fällung des Kupferoxydes durch Alkalien.

4. Säure $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_7$. *Bildung.* Beim Kochen der Säure $\text{C}_6\text{H}_9\text{ClO}_6$ (Einwirkungsprodukt von Cl_2O auf ein Gemenge von Essigsäureanhydrid und Jod) mit Baryt (SCHÜTZENBERGER, J. 1868, 508). — Syrup. — $\text{Ba}_3(\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_7)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. Dicker Syrup, der nach mehreren Stunden krystallinisch erstarrt.

LIV. Säuren $\text{C}_n\text{H}_{2n-4}\text{O}_7$.

1. Carboxytartronsäure $\text{C}(\text{OH})(\text{CO}_2\text{H})_3$. *Bildung.* Beim Einleiten von N_2O_3 in eine kalt gehaltene ätherische Lösung von Protokatechusäure. Nach 2stündigem Stehen schüttelt man den Aether (in welchem Pikrinsäure u. a. gelöst bleibt) mit Wasser und neutralisirt die wässrige Lösung mit Soda. Es scheidet sich carboxytartronsaures Natrium ab (GRUBER, B. 12, 514). Entsteht auch beim Einleiten von N_2O_3 in eine ätherische Lösung von Brenzkatechin $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$ (BARTH, M. 1, 869). — Die freie Säure existirt nicht. Versetzt man das Natriumsalz mit einer stärkeren Säure, so tritt Zersetzung, mit Entwicklung von CO_2 , ein.

$\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_7 + 3\text{H}_2\text{O}$. Krystallpulver, in Wasser beinahe unlöslich. Verliert bei 80–90° langsam $2\text{H}_2\text{O}$ (BARTH). Zersetzt sich bei 100° oder beim Erhitzen mit Wasser in CO_2 und Natriumtartronat. $\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_7 = \text{CO}_2 + \text{Na}_2\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_6$. — $\text{Ba}_3(\text{C}_4\text{HO}_7)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$. *Darstellung.* Man löst das Natriumsalz bei 0° in verdünnter Salzsäure und fällt die Lösung mit Barytwasser (B.). — Voluminöser, undeutlich krystallinischer Niederschlag. Verliert erst bei 215–220° alles Wasser.

2. Citronensäure $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_2(\text{CO}_2\text{H})\cdot\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})\cdot\text{CH}(\text{OH})(\text{CO}_2\text{H}) + \text{H}_2\text{O}$ (?)

Vorkommen. Sehr verbreitet in Früchten, Wurzeln, Blättern. Frei und neben wenig oder gar keiner Aepfelsäure: in den Früchten von Citrus medica, Citrus Aurantium, Vaccinium vitis idaea (Preisselbeeren), Vaccinium oxycoccos (Moosbeere)....; in Drosera intermedia (G. STEIN, B. 12, 1603); neben Aepfelsäure: in den Früchten von Ribes grossularia (Stachelbeere), Ribes rubrum (rothe Johannisbeere), Vaccinium Myrtillus (Heidebeere oder Blaubeere), Rubus idaeus (Himbeere), Rubus chamaemorus,...; neben Aepfelsäure und Weinsäure: im Marke der Tamarinden, in den Vogelbeeren. An Kali und Kalk gebunden im Tabak, im Milchsaft von Lactuca sativa u. s. w. — Citronensäure findet sich ferner in der Krappwurzel (ROCHLEDER, A. 80, 322), in den Blättern von Rhus tinctorum (WILLIGK, A. 82, 343), in einigen Pilzen (DESSAIGNES, A. 89, 120), in den Runkelrüben (MICHAELIS, J. 1851, 394), an Kalk gebunden (SCHRADER, A. 121, 370), in den Eicheln (BRACONNOT, J. 1849, 486), in den unreifen Früchten von Solanum Lycopersicon (BERTAGNINI, J. 1855, 478; PLUMMER, J. 1860, 562; LANCASTER, J. 1860, 562; will daneben Aepfelsäure gefunden haben); im Frühlingssaft des Weinstocks, neben Weinsäure u. s. w. (WITTSTEIN, J. 1857, 520). — *Darstellung.* Man lässt Citronensaft gähren, sättigt mit Kalk, erhitzt die Lösung zum Kochen, filtrirt kochendheiss und zerlegt den gefällten citronensauren Kalk mit Schwefelsäure. 100 Thle. Citronen geben $5\frac{1}{2}$ Thl. Citronensäure. Rothe Johannisbeeren geben etwa 1% Citronensäure (TILLOY, Berz. Jahresb. 8, 24). Preisselbeeren geben 1–1,2% Säure (GRAEGER, J. 1873, 590); in 1 Liter Saft von unreifen Maulbeeren sind 26,85 g Citronensäure enthalten (WRIGHT, PATTERSON, B. 11, 15). — Nach PERRET (Bl. 5, 42) soll der gegohrene Citronensaft mit Magnesia neutralisirt und die Lösung durch Aufkochen gefällt werden.

Anwendung der Citronensäure: in der Kattundruckerei, in der Medicin, häuslichem Gebrauch und zu Getränken.

Rhombische Prismen. Spec. Gew. = 1,542 (SCHIFF, A. 113, 190), = 1,553 (BRIGGS, J. 1861, 15). Löslich in $\frac{3}{4}$ Thln. kaltem Wasser (VAUQUELIN); 100 Thle. Weingeist von 80% lösen bei 15° 87 Thle. krystallisirte Citronensäure (SCHIFF). Bei 15° lösen 100 Thle.

(90°) 52,85 Thle., 100 Thle. absol. Alkohol 75,90 Thl.; 100 Thle. Aether 2,26 Thle. der Citronensäure (BOURGOIN, *Bll.* 29, 244). 100 Thle. wasserfreier Aether lösen krystallisirte Säure (LIPPMANN, *B.* 12, 1650).

Spec. Gew. der wässrigen Citronensäurelösungen

| Procent- gehalt | Spec. Gew. bei 12° | Procent- gehalt | Spec. Gew. bei 15° |
|--------------------|-----------------------|--------------------|-----------------------|
| 4 | 1,0150 | 10 | 1,0392 |
| 8 | 1,0306 | 20 | 1,0805 |
| 12 | 1,0470 | 30 | 1,1244 |
| 16 | 1,0634 | 40 | 1,1709 |
| 24 | 1,0979 | 50 | 1,2204 |
| 36 | 1,1540 | 60 | 1,2738 |
| | | 66,1 | 1,3076 |

(SCHIFF)

(GERLACH, *J.* 1859, 44).

dehnung und Siedepunkt der wässrigen Citronensäurelösungen: GERLACH, *J.*

krystallisirte Citronensäure schmilzt bei 100°, die wasserfreie bei 153—154°. Erhitzt auf 175°, so geht sie, unter Wasserverlust, in Akonitsäure (C₁₀H₈O₆) über; bei der

Destillation zerfällt sie in CO₂, Aceton, Itakonsäure und Citrakonsäure (C₈H₆O₄). Erhitzen mit Wasser oder rascher mit verdünnter Schwefelsäure auf 160° zerfällt Citronensäure in CO₂, Wasser und Itakonsäure (MARKOWNIKOW, PURGOLD, *Z.* 1867,

erhitzt man 20 Thle. Citronensäure mit 20 Thln. Wasser und 1 Thl. conc. Schwefelsäure auf 170°, so entstehen Akonitsäure und Itakonsäure (PAWOLLECK, *A.* 178, 152). —

Ständigem Kochen mit Salzsäure geht Citronensäure theilweise in Akonitsäure über (DESAIGNES, *J.* 1856, 463). Beim Erhitzen mit 3—4 Vol. conc. Salzsäure im Rohr

—150° entsteht Akonitsäure, bei 190—200° Dikonsäure (C₁₀H₁₀O₆), neben einem Gas aus 1 Vol. CO und 2 Vol. CO₂, bestehend (HERGT, *J. pr.* [2] 8, 373). — Beim

Erhitzen von Citronensäure mit Bromwasserstoffsäure (Siedep.: 126°) wird etwas Akonit- säure gebildet (MERCADANTE, *J. pr.* [2] 3, 356). — Beim Erhitzen mit Jodwasserstoff- säure

erhalten CO₂, Akonitsäure und Citrakonsäure erzeugt (KÄMMERER, *A.* 139, 269; MERCADANTE, *J. pr.* [2] 3, 357). — Von conc. Salpetersäure wird Citronensäure zu

Aceton oxydirt. Mit Salpeterschwefelsäure entsteht Nitrocitronensäure. — Angesäuerte Citronensäurelösung oxydirt zu CO₂ und Aceton (PÉAN, *J.* 1858, 585). Neutrale Chamäleon- lösung

zieht kein Aceton, aber Oxalsäure (PHIPSON, *J.* 1862, 312) und andere Körper an (HER, *B.* 5, 353). — Erwärmt man 1 Thl. getrocknete Citronensäure mit 2 Thln.

concentrirter Schwefelsäure im Wasserbade, so entweicht ein Gasgemenge, aus 5 Vol. CO₂ und 1 Vol. CO bestehend, es tritt wenig Aceton auf, und in Lösung geht eine Säure (C₆H₈SO₄) über.

Man versetzt die saure Flüssigkeit mit PbCO₃, entfernt das gelöste Blei durch H₂S, fällt aus der freien Säure ein saures Baryumsalz dar, so erhält man Krystalle von Ba (bei 60—70°). Dieses Salz reagirt sauer, löst sich sehr leicht in Wasser,

in Weingeist. Bei 100° färbt es sich dunkler. Mit Barytwasser gekocht, scheidet sich Ba ab, und aus der Lösung lässt sich ein in feinen Nadeln krystallisirendes Baryumsalz SO₄ (Acetonsulfonsäure? — s. S. 243) gewinnen. — Beim Erhitzen von Citronen- säure

mit syrupdicker Phosphorsäure entweicht ein Gasgemenge, bestehend aus 1 Vol. CO₂ und 2 Vol. CO₂; ebenso verhält sich Citronensäure gegen Schwefelsäure (VANGEL, *B.* 57).

— Chlor, in eine wässrige Citronensäurelösung geleitet, an der Sonne, erzeugt Citronensäureacetone C₆Cl₂O. Lässt man Chlor auf eine conc. Lösung von Natriumcitrat einwirken, so entstehen Pentachloracetone, C₆HCl₅ und CO₂. — Brom wirkt selbst im direkten Lichte und bei 100° nicht auf Citronensäure ein (CLOËZ, *J.* 1861, 370). Brom in

Aceton Kaliumcitrat eingetragen, liefert Pentabromacetone. — Aus PCl₅ und Citronensäure entsteht zunächst das Chlorid C₆H₈O₆Cl₂ (s. Citronensäurechlorid). — PCl₅ und Citronensäure: SCHIFF, *A.* 172, 360. — Das Gemenge von Braunstein und Schwefelsäure oxydirt Citronensäure zu CO₂ und Aceton (PÉAN). — Beim Schmelzen von Citronensäure mit Kali werden auf 1 Mol. Oxalsäure 2 Mol. Essigsäure gebildet (LIEBIG, *A.* 1830, 183).

— Natrium ist auf eine alkoholische Lösung von Citronensäure ohne Wirkung (B. 8, 155, 863; vgl. KÄMMERER, *Z.* 1866, 700; *B.* 8, 732).

Bei der Gährung von Natriumcitrat mit faulem Fleisch werden CO₂ und Buttersäure (PHIPSON, *J.* 1862, 312); bei der Gährung von Calciumcitrat mit faulem Käse CO₂, Wasserstoff und Essigsäure auf (HOW, *J.* 1852, 469). Auch bei der Gährung von Citronensäuren Alkalien mit Mandelkleinauszug erhält man CO₂ und Essigsäure.

(BUCHNER, *J.* 1851, 376). Calciumcitrat, mit Bierhefe in Berührung, erzeugt CO_2 , Wasserstoff, Essigsäure und Buttersäure (PERSONNE, *J.* 1853, 414). Calciumcitrat, mit Heuwaschwasser und CaCO_3 in Berührung, liefert Weingeist, viel reine Essigsäure und wenig Bernsteinsäure (FITZ, *B.* 11, 1896).

Reaktionen der Citronensäure. Die Citronensäure unterscheidet sich von der Weinsäure dadurch, dass sie optisch inaktiv ist, ihre sauren Kaliumsalze in Wasser leicht löslich sind, und dass sie beim Erhitzen stechend riechende Dämpfe ausgiebt. — Kalkwasser bringt in wässriger Citronensäurelösung, erst beim Kochen, einen Niederschlag hervor. Das Calciumcitrat ist unlöslich in Kali — oder Natronlauge, aber löslich in Salmiak. Erhitzt man die Lösung in Salmiak zum Kochen, so fällt das Calciumcitrat aus und ist nun unlöslich in Salmiak. — Bleizucker giebt einen weissen Niederschlag, der (nach dem Auswaschen) in Ammoniak löslich ist. — Das Silbersalz ist ein flockiger Niederschlag, der sich in kochendem Wasser ohne Schwärzung löst. — Charakteristisch für Citronensäure ist das Baryumsalz (s. d.) — Erhitzt man 1 Thl. Citronensäure mit 6 Thl. Ammoniak 6 Stunden lang im Rohr auf $110\text{--}120^\circ$ und gießt dann den Röhreninhalt in flache Schalen, so färbt sich die Flüssigkeit (bei Lichtzutritt) nach einigen Stunden blau und nach mehreren Tagen grün. Die Reaktion gelingt noch mit 10 mmg Citronensäure, aber nicht mit 5 mmg (SABANIN, LASKOWSKY, *Fr.* 17, 74).

Quantitative Bestimmung der Citronensäure. Man versetzt die Lösung, welche nur citronensaure Alkalien enthalten darf, mit Baryumacetat und dann mit dem doppelten Volumen Alkohol (von 95%). Der Niederschlag von Baryumcitrat wird nach 24 Stunden filtrirt, mit Weingeist (von 63%) gewaschen und als BaSO_4 gewogen (CREUZ, *J.* 1873, 970).

Trennung der Citronensäure von der Weinsäure (FLEISCHER, *Fr.* 13, 329). Die (nöthigenfalls durch Essigsäure angesäuerte) Lösung wird mit Kaliumacetat und dann mit dem doppelten Volumen Alkohol (von 95%) versetzt. Nach einer Stunde filtrirt man den gefällten Weinstein ab und wäscht ihn mit einem Gemenge von 1 Volumen Wasser und 2 Volumen Alkohol. Das Filtrat fällt man mit Bleizucker, wäscht den Niederschlag mit Weingeist (von etwa 50%) und zerlegt ihn mit Schwefelwasserstoff. Die in Freiheit gesetzte Citronensäure titirt man mit $\frac{1}{2}$ Normalammoniak.

Citronensaure Salze: HELDT, *A.* 47, 157; KÄMMERER, *A.* 148, 294; 170, 176; LANDRIN, *J.* 1878, 727. Krystallform der Citrate: HEUSSER, *J.* 1853, 412.

$(\text{NH}_4)_3\cdot\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$. Sehr zerfließliche, monokline (?) Krystalle (SESTINI, *J.* 1879, 664). $(\text{NH}_4)_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$. Rhombische und monokline Krystalle (HELDT; HEUSSER). Spec. Gew. = 1,468 — 1,486 bei $20^\circ\text{--}22,5^\circ$ (gegen Wasser von 4°) (CLARKE, *B.* 12, 1399). — $\text{NH}_4\cdot\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$. Triklone Krystalle (HEUSSER). — $(\text{NH}_3)_3\cdot(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2$. Triklone Krystalle (HEUSSER). — $\text{Na}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 + 5\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Rhombische Krystalle (HELDT; HEUSSER; SCHABUS, *J.* 1854, 402). Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. Krystallisirt oberhalb 60° mit $2\text{H}_2\text{O}$ in monoklinen Krystallen (HEUSSER). Spec. Gew. = 1,857 bei $23,5^\circ$ (CLARKE). — $\text{Na}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$. Nadeln (HELDT); — $\text{Na}\cdot\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$. Spießse (HELDT). — $\text{K}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$ (HELDT); — $\text{K}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ (HELDT). Monokline Krystalle (HEUSSER); — $\text{K}\cdot\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 + 2\text{H}_2\text{O}$ (HELDT). — $\text{K}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 + (\text{NH}_4)_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ (HELDT). — $\text{K}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 + \text{Na}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 + 6\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ (HELDT). Die Darstellung eines Salzes $\text{K}_2\text{Na}\cdot\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ oder $\text{KNa}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ gelang nicht (KÄMMERER). —

$\text{Mg}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 + 14\text{H}_2\text{O}$. *Bildung.* Beim Auflösen von Magnesia in Citronensäure und Verdünnen der Lösung in der Kälte (HELDT). Beim Fällen eines Gemisches von Citronensäure und Magnesiumacetat mit Alkohol (KÄMMERER). — Hält bei 150° noch $1\text{H}_2\text{O}$ zurück; wird bei 210° wasserfrei (HELDT). Sehr leicht löslich in Wasser. (Abführungsmittel.) — Erhitzt man die Lösung zum Kochen, so fällt ein krystallinischer Niederschlag $\text{Mg}_{11}\text{H}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_6 + 13\text{H}_2\text{O}$ aus (KÄMMERER). — Das dreibasische Magnesiumsalz löst sich in NH_3 ; die Lösung giebt beim Einkochen zunächst das Salz $\text{Mg}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 + 9\text{H}_2\text{O}$ und dann $\text{Mg}_4\text{H}_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_5 + 3\text{H}_2\text{O}$. (KÄMMERER, *A.* 170, 181). Andere Magnesiumsalze: KÄMMERER, *A.* 148, 312. — $\text{Mg}(\text{NH}_4)_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ (LANDRIN). — $\text{Ca}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 + 4\text{H}_2\text{O}$. *Bildung.* Beim Versetzen von citronensaurem Alkali mit genügend Chlorcalcium. Der entstehende Niederschlag wird beim Kochen krystallinisch. Freie Citronensäure wird durch überschüssiges Kalkwasser erst beim Kochen gefällt; der Niederschlag löst sich beim Erkalten zum Theil wieder auf. — Aus einer Lösung von 1 Thl. Calciumacetat in 300 Thl. Wasser wird durch Natriumacetat, erst nach einigen Tagen, ein Niederschlag $\text{Ca}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 + 7\text{H}_2\text{O}$ gefällt (KÄMMERER); — $\text{Ca}\cdot\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$ (HELDT). — $\text{Sr}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 + 5\text{H}_2\text{O}$ (HELDT; KÄMMERER); — $\text{Sr}\cdot\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$ (HELDT); — andere Strontiansalze: KÄMMERER, *A.* 148, 302. — $\text{Ba}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 + 7\text{H}_2\text{O}$. Fällt als amorpher Niederschlag aus beim Vermischen von citronensaurem Alkali mit einem Baryumsalze (H.). Aus sehr verdünnten Lösungen fällt das Salz mit $5\text{H}_2\text{O}$ aus (K.). Erhitzt man das Salz $\text{Ba}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2$ mehrere Stunden lang mit Baryumacetat auf dem Wasserbade, so geht es in das Salz $\text{Ba}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 + 3\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ über, dessen charakteristische Krystallform unter dem Mikroskope erkannt werden kann (KÄMMERER, *Fr.* 8, 298). Das 7fach und das 5fach gewässerte Baryumsalz gehen beim Digeriren mit Ammoniak, auf dem Wasser-

das 3¹/₂-fach gewässerte Salz über (K., J. 170, 178). — $Zn_2(C_6H_7O_7)_2 + 2H_2O$. Scheidet er wässrigen Lösung beim Kochen körnig-krystallinisch aus. Das einmal ausgeschiedene Salz ist löslich in Wasser. — $Cd_2(C_6H_7O_7)_2$. Das aus kalten Lösungen ausgeschiedene Salz ist, wird bei einigem Stehen krystallinisch und hält $10H_2O$. Aus heißen Lösungen wird durch Niedererschlag mit $5H_2O$ erhalten, der beim Kochen unter Wasser schmilzt und beim Erhitzen krystallinisch wird (K., J. 178, 309). Aus der ammoniakalischen Lösung des Salzes scheidet sich beim Abdampfen zunächst das Salz $Cd_2H_2(C_6H_7O_7)_3 + 18H_2O$ ab und dann das mikrokristallinische Salz $Cd_2H_2(C_6H_7O_7)_3 + 27H_2O$ (K., J. 170, 184). Citronensäure (SCHEIBE, J. 1879, 664). 2 Mol. Citronensäure vertragen 1 Mol. Borsäure-Lösung zu halten. Beim Verdunsten hinterbleibt Bordicitronensäure $C_{12}H_{13}BO_7O_{14}$ bei 80°, eine strahlig-krystallinische Masse. Sie ist zerfließlich, inaktiv, bräunt Curcum; wird durch Kochen mit Kalkwasser gefällt. — Durch Versetzen der Lösung citronenalkalien mit Borsäure erhält man die Salze: $K_2C_6H_4(BO_2)_2 + H_2O$, — $K_2C_6H_4(BO_2)_2O_7 + K_2C_6H_5O_7 \cdot 3HBO_2$ (unlöslich in Alkohol). — Das Salz $K_2C_{12}H_{11}BO_2O_{11} + 2H_2O$ krystallinisch. — $Mg_2(C_6H_7O_7)_2 \cdot 2HBO_2$, — $Mg_2(C_6H_7O_7)_2 \cdot 4HBO_2$ und $Mg_3(C_6H_7O_7)_3 + 6HBO_2$ feine Massen (SCH.). — $AlOH(NH_4)_4C_6H_7O_7$ (L.). — $Co_2(C_6H_7O_7)_2 + 3^{1/2}H_2O$ (ZERNER, 1861, 190). — $Tl_2C_6H_7O_7$ (KUHLMANN, J. 1862, 189). — $La_2C_6H_7O_7 + 3^{1/2}H_2O$ (VIEZ, J. 1860, 128). — $Pb_2C_6H_7O_7$. *Bildung*: Beim Kochen von Ammoniumcitrat mit Bleizucker (OTTO, J. 127, 179); beim Kochen des Salzes $Pb_2C_6H_7O_7$ mit Ammoniak (K., J. 170, 189). Amorph. Hält $2H_2O$ (K.), bei 100° $1H_2O$ (L.). — $Pb_2(C_6H_7O_7)_2$.

Beim Fällen alkoholischer Lösungen von Citronensäure und Bleizucker. Der Niederschlag ist amorph und hält $1H_2O$ (H.). Fällt man dreibasisches Natriumcitrat mit Bleinitrat, so wird der Niederschlag längere Zeit mit viel überschüssigem Bleinitrat, so wird er krystallinisch und hält dann $3H_2O$ (K.). — $Pb_2C_6H_7O_7 + H_2O$. Kleine Krystalle, leicht löslich in Ammoniak. — $Pb_2(C_6H_7O_7)_2 + 2PbO + 3H_2O$ bei 100° (OTTO); — $Pb_2(C_6H_7O_7)_2 \cdot 4PbO$ (L. 127, 180).

$H_2O_7 + K_2C_6H_7O_7 + 2^{1/2}H_2O$ (THAULOW, J. 27, 334). — $Bi_2C_6H_7O_7$ (ROTHER, J. 1876, 565). Aus der Lösung des Salzes in warmem Ammoniak krystallisiert: $Bi_2C_6H_7O_7 \cdot 3NH_3$.

BARTLETT (Z. 1865, 350) erhielt beim Eintrocknen der ammoniakalischen Lösung $Bi_2C_6H_7O_7 \cdot NH_3 + 3H_2O$. — $Mn_2(C_6H_7O_7)_2 + 9H_2O$. *Bildung*: Beim Erhitzen von Citrat mit Citronensäure (K.); — $Mn_2(C_6H_7O_7)_2 + H_2O$ (H.). Hält nur $1H_2O$ (K.). — $Mn_2(C_6H_7O_7)_2 + 15H_2O$; — $Mn_2H_2(C_6H_7O_7)_4 + 18H_2O$ (K.). — $Mn_2NH_4(C_6H_7O_7)_2$. — $Fe_2C_6H_7O_7 + H_2O$. Farbloses Krystallpulver, unlöslich in Wasser, Essigsäure, Citronensäure (K., J. 170, 185). Beim Lösen von Eisenoxydhydrat in Citronensäure erhält man in der Medizin verwendete Salz $Fe_2C_6H_7O_7 + 1^{1/2}H_2O$ (RIECKHER, J. 1873, 594). Nach L. 125, 147 entsteht zunächst das Salz $FeO_2(C_6H_7O_7)_2 + 2H_2O$, das bei 150° in $Fe_2C_6H_7O_7$ übergeht.

Letzteres Salz ist in Wasser löslich und hält unveränderte Citronensäure. — $Fe_2C_6H_7O_7 \cdot C_6H_7O_7$. Grünes Salz wird in der Medizin verwendet: — $Fe_2C_6H_7O_7 + NH_4(C_6H_7O_7)_2 + H_2O_7 + NH_4C_6H_7O_7$ (ROTHER, J. 1876, 565; vgl. RIECKHER, J. 1873, 595). — $Fe_2C_6H_7O_7 + 4H_2O$ (SCHIFF, J. 125, 148). — Beim Verdunsten einer Lösung von Eisenoxydhydrat in Ammoniak an der Luft erhielt MÉHU (J. 1873, 570) das Salz $Fe_2C_6H_7O_7 + 3H_2O$. — $FeOH(NH_4)_4C_6H_7O_7 + 3H_2O$ (LANDRIS). — $Co_2C_6H_7O_7$. Hält bei 100° noch $10H_2O$. — $CoNH_4(C_6H_7O_7)_2 + 2H_2O$ (LANDRIS). — $Co_2(C_6H_7O_7)_2 + 14H_2O$. Hält bei 100° $3H_2O$ (H.). — $Ni_2NH_4(C_6H_7O_7)_2 + 2H_2O$ (L.). — $Ni_2(C_6H_7O_7)_2 + 2^{1/2}H_2O$.

Bildung: Beim Kochen einer Lösung von Kupferacetat mit Citronensäure; beim Erhitzen von Trinatriumcitrat mit 2 Mol. Kupfersulfat; auch aus Citronensäure und Kupfersulfat in sehr verdünnter Lösung (K.). — Grünes Krystallpulver. Verliert bei 100° $2H_2O$ und wird blau; bei 150° ist es wasserfrei (H.). — $Cu_2H_2(C_6H_7O_7)_3 + 5H_2O$ (K.). — $CuNH_4(C_6H_7O_7)_2 + H_2O$ (L.). — $Ag_2C_6H_7O_7$. Pulviger Niederschlag (LIEBIG, 1845).

— Zersetzt sich beim Kochen mit Ammoniak oder mit wenig Wasser, unter Abgabe von Silber. Zerfällt beim Erhitzen im Wasserstoffstrome auf 100° in Citronensäure und silberoxyd. — $Ag_2C_6H_7O_7$. Letzteres löst sich langsam in Wasser mit gelber Farbe (WÖHLER, J. 30, 2). — $Ag_2C_6H_7O_7$ (RONSEBAULT, J. 1876, 562); — $Ag_2C_6H_7O_7 + 1^{1/2}H_2O$ (WÖHLER, J. 97, 18); — $Ag_2CaC_6H_7O_7$ (CHODSEW, J. 53, 286).

Dimethylcitronensäure $C_8H_{10}O_7 = C_6H_7O_7(CH_3)_2$. *Bildung*: Entsteht neben Dimethylcitronensäure und unterscheidet sich von Letzterer dadurch, dass ihr Calciumsalz sehr löslich, und in Alkohol unlöslich ist. Dimethylcitronensäures Calciumsalz in Alkohol leicht löslich (DEMONDESTR).

Ethylcitronensäure $C_8H_{12}O_7 = C_6H_7O_7(CH_2CH_3)$. *Bildung*: Entsteht als Nebenprodukt bei der Darstellung von Citronensäuremethylester (ST. EVRE, J. 60, 325; DEMONDESTR, 302).

Citronensäurer Methylester $C_7H_{14}O_7 = C_6H_7O_7(CH_3)$. *Bildung*: Beim Sättigen einer Lösung von Citronensäure in Holzgeist mit Salzsäuregas (ST. EVRE, J. 60, 325).

Trikline Krystalle. Schmelzpt.: 78,5—79°; siedet bei 283—287°, dabei theilweise in 1 und Akonitsäureester zerfallend (HUNAEUS, B. 9, 1750). Giebt mit PCl_5 Chlortriallylsäuremethylester $\text{C}_6\text{H}_4\text{ClO}_6(\text{CH}_3)_3$.

Aethylcitronensäure $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_7 = \text{C}_6\text{H}_7\text{O}_7(\text{C}_2\text{H}_5)$. *Bildung und Darstellung* Diäthylcitronensäure (CLAUS). Entsteht auch beim Kochen von Citronensäure mit äther (KREITMAIR, B. 8, 737). — Kleine nadelförmige Säulen (CLAUS). PETRIEW u. (Z. 7, 159) beschreiben die Säure als ein dickes, nicht flüchtiges Oel. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether.

$\text{Na}_2\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_7$ (bei 100°). Prismen. Schwer löslich in Alkohol. Zerfließt an der Luft. Das Baryum- und Bleisalz sind krystallinisch und im Wasser sehr leicht löslich. — $\text{Ag}_2\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_7$ Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem, daraus in rhombischen Tafelchen krystallisirt (CLAUS). Ist nach PETRIEW u. EGHIS amorph und in Wasser unlöslich.

Diäthylcitronensäure $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_7 = \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7(\text{C}_2\text{H}_5)_2$. *Bildung.* Entsteht, Aethylcitronensäure, bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf Citronensäure in Gegenwart von wenig Wasser (CLAUS, B. 8, 867). Man übergießt das Product mit Aether und schüttelt es hierauf mit Wasser. Die wässrige Lösung wird auf dem Wasserbade verdunstet und der Rückstand mit starkem Alkohol ausgezogen. Hierbei wird Natriumcitrat und ein Theil des äthylcitronensauren Salzes ungelöst. (Durch Lösen des Rückstandes in Wasser und Fällen mit Bleinitrat kann die Citronensäure daraus entfernt werden). Aus der alkoholischen Lösung krystallisirt beim Verdunsten das diäthylcitronensaure Natrium, während das in Alkohol bedeutend löslichere diäthylcitronensaure Salz gelöst bleibt.

Die freie Säure scheint nicht zu krystallisiren. — $\text{NaC}_{10}\text{H}_{15}\text{O}_7$ (bei 100°). Zerfällt an der Luft. In absolutem Alkohol sehr leicht löslich. — Das Baryum- und Bleisalz sind krystalline, in Wasser sehr leicht lösliche Massen.

Triäthylester $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_7 = \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7(\text{C}_2\text{H}_5)_3$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Citronensäure mit Alkohol und Schwefelsäure (THÉNARD; MALAGUTI, A. 21, 267); beim Erhitzen einer alkoholischen Lösung von Citronensäure mit HCl (HELDT, A. 47, 195; PELLETIER, J. 98, 67). — *Darstellung.* Man sättigt eine Lösung von Citronensäure in Alkohol mit HCl gasförmig, digerirt das Gemenge einige Stunden im Wasserbade und verdampft dann in einer offenen Schale die meiste Salzsäure. Die rückständige Masse wird mit Aether und verdünnter Potaschelösung geschüttelt, die Aetherschicht abgehoben, durch CaCl_2 entwässert und abgedunstet (CLAUS, B. 8, 867). — CONEN (B. 12, 1653) nimmt gleiche Theile Citronensäure und absoluten Alkohol, lässt nach dem Sättigen mit HCl 24 Stunden stehen und leitet dann Luft durch die Flüssigkeit; dann destillirt er aus dem Wasserbade, unter vermindertem Drucke und erhält den Rückstand mit Wasser. Der gefällte Citronensäureester wird sofort im Vacuum abgedunstet. Die Waschwasser enthalten viel Citronenester, den man durch Schütteln mit Aether entfernt. Gelbliches Oel. Spec. Gew. = 1,142 bei 21° (M.). Siedep.: 283° (MALAGUTI); 212—213° bei 30—35 mm; 230—233° bei 100 mm; 253—255° bei 2 mm (CONEN). Spec. Gew. = 1,1369 bei 20° (gegen Wasser von 4°) (CONEN). Geht bei der Einwirkung von Natriumamalgam und wenig Wasser in äthyl- und diäthylcitronensaures Natrium über. — Bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf eine Lösung des Aethers in absolutem Alkohol entstehen Aethylcitronensäure und eine zweibasche Säure $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_6$ (?) (PETRIEW u. EGHIS, Z. 7, 157). — Geht beim Erhitzen mit PCl_5 im Rohr auf 100° in Akonitsäureester (?) über.

Teträthyläther $\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{O}_7 = \text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7(\text{C}_2\text{H}_5)_4$. *Bildung.* Durch Versetzen einer ätherischen Lösung des Triäthylesters mit Natrium und dann mit Jodäthyl (CONEN, B. 12, 1654). — Flüssig. Siedet unter starker Zersetzung bei 290°; siedet unzersetzt bei 237—238° bei 145—150 mm. Spec. Gew. = 1,1022 bei 20° (gegen Wasser von 4°). Unlöslich in Wasser. Zerfällt durch alkoholisches Kali in Citronensäure und Alkohol.

Isoamylcitronensäure $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_7 = \text{C}_6\text{H}_7(\text{C}_5\text{H}_{11})\text{O}_7$. *Bildung.* Bei längerem Erhitzen (gleicher Moleküle) von Citronensäure mit Isoamylalkohol bei 120° (BREUNLIN, A. 18, 171). — Warzen. In jedem Verhältniss löslich in Wasser, Alkohol und Aether.

$(\text{NH}_4)_2\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_7$. Nadeln, leicht löslich in Wasser, unlöslich in absol. Alkohol. — $\text{NaC}_{11}\text{H}_{17}\text{O}_7$. — $\text{K.C}_{11}\text{H}_{17}\text{O}_7$. Nadeln. — $\text{Ca}(\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{O}_7)_2 + x\text{H}_2\text{O}$. Blätter. — $\text{Ph}_3(\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{O}_7)_2$.

Aethylisoamylcitronensäure $\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}_7 = \text{C}_6\text{H}_6(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_5\text{H}_{11})\text{O}_7$. *Bildung.* Sättigen einer Lösung von Isoamylcitronensäure in absolutem Alkohol mit Salz (BREUNLIN). — Dicke Flüssigkeit von bitterem Geschmack.

Citronensaures Glycerin. Bei 20stündigem Erhitzen gleicher Moleküle Citronensäure und Glycerin auf 160° entsteht Citromonoglycerin $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_7 = \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{C}_3\text{H}_5$, eine in Wasser unlösliche, glasige Masse, die bei der Behandlung mit Alkali in Bleioxyd in Glycerin und Citronensäure zerfällt (BEMMELEN, J. 1856, 603). — Erhi

ure mit überschüssigem Glycerin auf 160—170°, so entsteht gelbbraunes Citrodin $C_{17}H_{18}O_{10} = (C_3H_5)_2O_5(C_5H_8O_7)$. — Bei niedriger Temperatur wird Glycerinsäure gebildet (BEMMELEN, *J.* 1858, 434). — LOURENÇO (*A. ch.* [3] 67, 313) m Erhitzen gleicher Moleküle Glycerin und Citronensäure auf 160° eine fadenfasse $C_8H_{14}O_6$, die sich sehr wenig in Wasser und Weingeist und gar nicht löste. Beim Erhitzen des Gemenges von Citronensäure und Glycerin auf 215° ler Körper $C_8H_{10}O_7$. Derselbe ist fest und löst sich nicht in Wasser, Alkohol er.

mannitan $C_{17}H_{14}O_9$. *Bildung.* Beim Erhitzen (gleicher Moleküle) von Mannitonsäure auf 130—140° (BEMMELEN, *J.* 1858, 435). — Amorph, unlöslich in Alkohol und Aether.

romannitan $C_{19}H_{20}O_{10}$. *Bildung.* Aus 1 Mol. Mannit und 2 Mol. Citronen-140—150° (BEMMELEN). — Fest, indifferent. — Wirkt Citronensäure bei niedriger r auf Mannit ein, so entsteht in Wasser lösliche Manniteitronensäure.

osecitronensäure $C_{21}H_{24}O_{11}$. *Bildung.* Aus Glukose und Citronensäure BERTHELOT, *A. ch.* [3] 54, 81). $O_2.Ca + H_2O$.

tersaure Citronensäure $C_8H_7(NO_3)_3O_7$. *Bildung.* Beim Eintragen von ent- Citronensäure in ein Gemenge von 1 Thle. rauchender Salpetersäure und 2 Thln. wefelsäure. Man verdünnt das Gemenge vorsichtig mit Wasser, entfernt die hwefelsäure durch $BaCO_3$, neutralisirt die Flüssigkeit mit K_2CO_3 und fällt die ronensäure durch Bleiessig (CHAMPION, PELLER, *B.* 21, 448). — Unlös- ether, in jedem Verhältniss in Alkohol löslich. Giebt mit überschüssigem r einen unlöslichen Niederschlag. — $Ba_3(C_8H_4NO_3)_2$. — $Ph_3C_8H_4NO_3$.

lcitronensäure $C_8H_{10}O_8 = C_3H_4(C_5H_8O_7)(CO_2H)_2$.

ylester $C_{11}H_{16}O_8 = C_3H_4(C_5H_8O_7)(CO_2CH_3)_2$. *Bildung.* Aus citronensaurem r und Chloracetyl (HUNAEUS, *B.* 9, 1750). Flüssig. Siedep.: 280—282°.

ylester $C_{14}H_{20}O_8 = C_3H_4(C_5H_8O_7)(CO_2C_2H_5)_2$. *Bildung.* Aus Citronensaure- und Chloracetyl (WISLICENUS, *A.* 129, 192). Flüssig. Siedep.: 288° (corr.). 20° nicht fest; unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. i Kochen mit verdünnter Kalilauge vollkommen zerlegt in Alkohol, Essigsäure ensäure.

ensäurechlorid. PCl_5 wirkt auf entwässerte Citronensäure zunächst nach der ein: $C_6H_8O_7 + PCl_5 = C_6H_5O_7Cl_2 + POCl_3$. Das Chlorid $C_6H_5O_7Cl_2$ bildet in. Es zerfällt an feuchter Luft unter Bildung von HCl und Citronensäure. in es auf 100°, so zersetzt es sich in Salzsäure und Akonitsäure $C_6H_8O_7$. Beim des Chlorids $C_6H_5O_7Cl_2$ mit PCl_5 entsteht ein Oel, vermuthlich Citryl- $C_6H_5O_7Cl_2$; wenigstens zerfällt das Oel durch Wasser in Salzsäure und Citronen- urch weitere Einwirkung von PCl_5 geht das Oel in eine kirschrothe Flüssigkeit icht Akonitsäurechlorid $C_6H_5O_7Cl_2$ (PERAL, *A.* 98, 71).

ensäureamide. Durch Erwärmen von Citronensäureäthylester mit alkoholischem , auf 75—100° erhielt SARANDINAKI (*B.* 5, 1101) ein amorphes, grünes, hygros- Pulver, das er als Citramethan $C_6H_5O_7(NH_2)_2(CO_2H)_2$ bezeichnet. Es lost esser und Alkohol, aber nicht in Aether. — Bleibt Citronensäureäthylester längere alkoholischem Ammoniak, in der Kälte, in luftdicht verschlossenen Gefäßen werden warzenförmige Krystallaggregate erhalten, die nur oberflächlich grün ol und der Formel $C_6H_5O_7(NH_2)_2$ entsprechen. In höherer Temperatur ent- in oder blau gefärbte Lösungen (KÄMMERER, *B.* 8, 736).

citronensäure $C_8H_7ClO_7$. *Bildung.* Bei der Anlagerung von unterchloriger Akonitsäure $C_6H_8O_7$ (PAWOLLECK, *A.* 178, 155). — *Darstellung.* Man neutralisirt von 174 g Akonitsäure in 1 Liter Wasser nahezu mit Soda und giebt unter guter Unablich 55 g unterchloriger Säure mit Quecksilberoxyd und Chlor bereitet gelbst Wasser hinzu. Nach einigen Stunden fällt man das gelöste Quecksilber durch H_2S mit Salzsäure an und schüttelt mit Aether.

erst unbeständiger Syrup. Die Salze zerfallen bei gelindem Erwärmen unter ng von Chlormetallen. Die Säure zersetzt sich, schon beim Kochen mit Wasser, in Salzsäure und Oxy citronensäure $C_8H_8O_7$. Vollständig erfolgt diese Um- beim Kochen mit Kalkmilch oder Aetzbaryt. Beim Behandeln mit Natrium- scheint eine Säure von der Zusammensetzung der Citronensäure zu entstehen.

tronensäure $C_8H_8O_7$. *Bildung.* Beim Kochen + Chlorci ureäthylester

mit alkoholischem Cyankalium und Zerlegen des gebildeten Produktes mit Kali (MORAWSKI, J. 1873, 593). — Prismatische Krystalle. Ziemlich löslich in Wasser. Krystallisiert wasserfrei. Giebt beim Kochen mit überschüssigem Kalkwasser keinen Niederschlag. — Das Silbersalz reducirt sich beim Kochen leichter als Silbercitrat.

3. Hydromekonsäure $C_7H_{10}O_7$. *Bildung.* Beim Behandeln von Mekonsäure $C_6H_8O_7$ mit Natriumamalgam (KORFF, A. 138, 191). — Syrup. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Aether. Giebt mit Eisenchlorid keine Färbung (Unterschied Mekonsäure). Zersetzt sich völlig beim Erhitzen. Wird von Brom und Salpetersäure nicht angegriffen. Auch HJ ist ohne Wirkung. Zweibasische Säure; die Salze sind amorph.

$Ba.C_7H_8O_7$. Pulver, unlöslich in Alkohol, leicht löslich in Wasser. — $Pb.C_7H_8O_7.1/2 H_2O$. *Darstellung.* Durch Fällen einer neutralen Lösung der Säure mit basischem Bleizucker. — Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkaliacetaten. — $Ag_2.C_7H_8O_7 + H_2O$. Körniger Niederschlag, löslich in viel Wasser, unlöslich in Alkohol. Scheidet beim Kochen mit NH_3 metallisches Silber ab.

LV. Säure $C_nH_{2n-6}O_7$.

1. Säure $C_6H_6O_7$.

Bildung. Bei mehrwöchentlichem Durchleiten von Ozon durch eine Lösung (1 Mol.) Pyrogallol und (3 Mol.) Aetzkali in Wasser (BOEKE, B. 6, 486). Die Lösung wird mit Essigsäure angesäuert und mit Bleizucker gefällt. Den Niederschlag zerlegt man mit H_2S und giebt zur freien Säure Barythydrat, aber nicht bis zur vollständigen Fällung. Man filtrirt von einem amorphen Niederschlag ab und fällt den gelösten Rest durch Schwefelsäure. — Bräunlicher, stark saurer Syrup, in dem kleine Krystalle vorkommen. Neutralisirt man die Säure nahezu mit Baryt und erwärmt die Lösung, so scheidet sich das Salz $Ba.C_6H_4O_7$ ab.

2. Acettricarballylsäure $C_8H_{10}O_7 = CH_3.CO.C(CH_2.CO_2H)_2.CO_2H$. *Bildung.* Triäthylester dieser Säure entsteht beim Versetzen von Natriumacetbernsteinsäure mit Chloressigester. $CH_3.CO.CNa(CH_2.CO_2.C_2H_5).CO_2.C_2H_5 + Cl.CH_2.CO_2.C_2H_5 = NaCH_3.CO.C(CH_2.CO_2.C_2H_5)_2.CO_2.C_2H_5$ (MIEHLE, A. 190, 323). — Acettricarballylsäuretriäthylester ist flüssig und siedet unter starker Zersetzung bei $280-300^\circ$. Beim Kochen mit concentrirter alkoholischer Kalilauge oder mit Barytwasser zerfällt er vollständig in Acettricarballylsäure und Tricarballylsäure. $C_8H_7O_7(C_2H_5)_3 + 4KHO = 3C_2H_5(OH) + C_6H_6O_7.K_3$.

3. Säure $C_9H_{12}O_7$.

Bildung. Bei der Oxydation von Campher mit Salpetersäure (KACHLER, A. 153). — *Darstellung.* Siehe Hydrooxycamphoronsäure S. 647. — Die freie Säure hinterlässt nach dem Eindampfen als ein sehr saurer Syrup, der sich zuletzt mit federartigen Krystallen erfüllt.

$Ba(C_9H_{11}O_7)_2 + 6H_2O$. Krystallpulver, in Wasser leicht löslich. Die wässrige Lösung mit Bleizucker einen Niederschlag, fällt aber nicht Silberlösung. Auf Zusatz von Kupferblei bleibt die Lösung klar: beim Kochen erfolgt eine blaugrüne Ausscheidung von $Cu(C_9H_{11}O_7)_2$, die beim Erkalten vollkommen verschwindet.

4. Aeskuletinsäure $C_9H_{12}O_7$. *Bildung.* Beim Kochen von Aeskuletin $C_9H_8O_4$ mit Baryt (ROCHLEDER, J. 1856, 678).

$Ba(C_9H_{11}O_7)_2$. — $(C_9H_{10}O_6)_6.5PbO$.

Säuren mit 8 Atomen Sauerstoff.

LVI. Säuren $C_nH_{2n}O_8$.

Triglykolsäure $C_6H_{12}O_8$. *Bildung.* Lässt man unterchlorige Säure auf ein Gemisch aus Essigsäureanhydrid und Jod einwirken, ohne dabei zu kühlen, so tritt eine lebhaftere Reaction ein, und es entsteht eine jodhaltige Säure, welche beim Kochen mit $CaCO_3$ zunächst

* $(C_6H_9O_8)_2Ca_3$ liefert (SCHÜTZENBERGER, J. 1868, 507). — Die freie Säure, in Wasser und Aether löslich. Bei 140° verliert sie Wasser und verwandelt feste krystallinische Säure $C_6H_9O_8$. — $Ca_3(C_6H_9O_8)_2$. Feine Nadeln. — $Ba_3H_9O_8$. Prismen, in Wasser ziemlich löslich.

LVII. Säuren $C_nH_{2n-7}O_8$.

O_8 .

Säure $C_4H_7(OH)_4(CO_2H)_2$. *Bildung*. Bei der Oxydation von Rohrzucker, (AMSDORFF, A. 8, 36; GUÉRIN, A. 8, 24) oder Milchzucker (LIEBIG, A. 113, 4) mit (Vrgl. HESS, Berz. Jahresb. 18, 277; THAULOW, A. 27, 113). — *Darstellung*. 2 Thle. Zucker mit 7 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,27) bis zur beginnenden Färbung, dann lässt man die Flüssigkeit sich bis auf 60° abkühlen und erhält sie bei dieser Temperatur, bis Bräunung eintritt. Die Masse wird mit wenig Wasser verdünnt, von der Oxalsäure abgezogen und das Filtrat erst mit K_2CO_3 und dann mit Essigsäure. Nach einigen Wochen oder Monaten krystallisirt saures zuckersaures Kalium, das man umkrystallisirt. Die Mutterlauge liefert noch mehr von diesem Salz, aber gemengt mit Oxalsäure. Man löst dieses Gemenge in heissem, essigsäurehaltigem Wasser, fällt mit Calciumcarbonat und verdampft das Filtrat, nachdem man es mit NH_3 übersättigt hat. Es scheidet sich Calcium aus, das man in das saure Kaliumsalz überführt (HEINTZ, J.

in Vacuum, über Schwefelsäure, zu einer spröden Masse, die an der Luft anzieht und klebrig wird (HEINTZ, A. 51, 185). Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Aether (H.). Wird von Salpetersäure zu Oxalsäure, Weinsäure und Traubensäure oxydirt (HORNEMANN, J. 1863, 381). Giebt beim Destilliren mit Braunstein und Ameisensäure. — Reducirt ammoniakalische Silberlösung mit Spiegelbildung. Beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure im Wasserbade entsteht eine gasförmige Verbindung (?) (HEINTZ, J. 1860, 260). — Beim Schmelzen mit Aetzkali werden Essigsäure und Ameisensäure gebildet. — Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor wird wenig Adipinsäure $C_6H_{10}O_4$ gebildet (DE LA MOTTE, B. 12, 1572). Das Salz mit (6 Mol.) PCl_5 erwärmt, liefert Chlormukonsäure $C_4H_4Cl_2O_4$ (DE LA MOTTE, B. 12, 1272). — Zuckersaures Ammoniak zerfällt bei 160° glatt in CO_2 , NH_3 , $C_4H_8O_6(NH_4)_2 = C_4H_8N + 2CO_2 + NH_3 + 4H_2O$ (BELL, LAPPER, B. 1854, 291). Ebenso zerfällt das Aethylaminsalz in CO_2 und Aethylpyrrol $C_4H_4(C_2H_5)_2N$. Kali wird durch Casein nicht in Gährung gebracht (DESSAIGNES, J. 1854, 291). Zuckersäure ist eine zweibasisch-6atomige Säure. Ihre neutralen Alkalisalze sind leicht löslich, die sauren Alkalisalze sind wenig löslich und krystallisiren gut.

(THAULOW; HESS; HEINTZ, A. 51, 187; LIEBIG).

O_8 (HESS; HEINTZ). 100 Thle. Wasser von 15° lösen 1,22 Thle. und bei 100° 2 Thle. (GUÉRIN). — Ein saures Natronsalz konnte nicht krystallisirt erhalten werden $NaC_4H_7O_8$. Rhombische Krystalle (SCHABUS, J. 1854, 404). Löslich in 88–90 Thln. Wasser von 7° (HEINTZ; Berz. J. 25, 473). — $K_2C_4H_7O_8$. Sehr leicht löslich, krystallisirt in Nadeln (HEINTZ). — $MgC_4H_7O_8 + 3H_2O$. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser (HEINTZ). — $CaC_4H_7O_8 + H_2O$. Mikroskopische Krystalle. Das einmal ausgeschiedene Salz löst sich in kaltem Wasser. — $SrC_4H_7O_8 + 1\frac{1}{2}H_2O$ (LIEBIG). — $BaC_4H_7O_8$. Schwer löslich (HEINTZ). — $ZnC_4H_7O_8 + H_2O$ (TH.; HEINTZ). Unlöslich in kaltem Wasser. — $PbC_4H_7O_8$ (bei 80°). *Bildung*. Beim Fällen einer Lösung des zuckersauren Kalisalzes in starker Essigsäure mit einer essigsauren Bleizuckerlösung (HEINTZ, J. 1858, 252).

$Pb_2C_4H_7O_8$. *Bildung*. Beim Kochen des neutralen Salzes mit Bleiessig oder des Alkalisalzes mit Bleiessig (LIEBIG; HEINTZ; vrgl. HESS); — $PbC_4H_7O_8 + PbCl_2$ (HEINTZ, J. 1858, 291). — $Bi_2C_4H_7O_8 + 2H_2O$ (HEINTZ). — $Ag_2C_4H_7O_8$.

Ätherisches Salz $(C_{10}H_{15}O_8)_2 = (C_2H_5)_2C_4H_7O_8$. *Darstellung*. Man löst die Verbindung mit wenig Wasser und fällt mit Na_2SO_4 und Alkohol. Das Filtrat wird im Vacuum abgedampft, der Rückstand mit Aetheralkohol ausgezogen (HEINTZ, J. 1858, 252). — Eine krystallinische Krystallmasse. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, etwas schwerer in Aether.

$H_2C_4H_7O_8 + CaCl_2$. *Darstellung*. Beim Einleiten von HCl in eine Lösung von Calcium in absoluten Alkohol (HEINTZ, J. 1858, 252).

Die Säuren krystallisiren in Säulen. Unlöslich in Aether. Wird von heissem Wasser in Alkohol, in Essigsäure zerlegt.

Amid (Saccharamid) $C_6H_{12}N_2O_6 = C_6H_8O_6(NH_2)_2$. *Darstellung.* Man leitet trocknes Ammoniak in eine ätherische Lösung von Zuckersäureester (HEINTZ, J. 1859, 290).

Amorphes Pulver, löslich in Wasser, etwas löslich in heißem Alkohol, unlöslich in Aether. Wird durch kochendes Wasser in zuckersaures Ammoniak verwandelt.

Diacetylzuckersäureanhydrid $C_{10}H_{10}O_8 = C_4H_4(C_2H_3O_2)_2O(CO)_2O$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Zuckersäure oder Zuckersäureester mit Chloracetyl (BALTZER, A. 149, 238). $C_6H_{10}O_8 + 4C_2H_3OCl = C_{10}H_{10}O_8 + 4HCl + 2C_2H_4O_2$. — Feine Nadeln. Sehr leicht zersetzbar. Unlöslich in Wasser und kaltem Alkohol, löslich in kochendem Alkohol; wenig löslich in Aether.

Tetracetylzuckersäureäthylester $C_{18}H_{18}O_{12} = C_4H_4(C_2H_3O_2)_4(CO_2C_2H_5)_2$. *Darstellung.* Aus der Chlorcalciumverbindung des Zuckersäureesters und Chloracetyl in der Kälte (BALTZER, A. 149, 241). — Monokline Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 61° . Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in heißem Alkohol.

2. Schleimsäure $C_4H_4(OH)_4(CO_2H)_2$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Milhzucker (SCHEELÉ), Pflanzenschleim und Gummiarten (FOURCROY, VAUQUELIN), Dulcit (LAUREST, A. 76, 359) und Melitose (BERTHELOT) mit Salpetersäure. — *Darstellung.* Man erwärmt gelinde 1 Thl. Milhzucker mit 4 Thln. roher Salpetersäure. Nach beendeter stürmischer Garentwicklung wird kurze Zeit gekocht und die beim Erkalten ausgeschiedene Schleimsäure abfiltrirt. Das Filtrat liefert beim Eindampfen noch etwas Schleimsäure, zuletzt bleiben Oxalsäure und Weinsäure in der Mutterlauge (SCHWANERT, A. 116, 265).

Krystallpulver. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser (Unterschied von Zuckersäure). Unlöslich in Alkohol. Geht beim Kochen mit Wasser in die isomere Paraschleimsäure über. — Zerfällt bei der trocknen Destillation in CO_2 und Pyroschleimsäure $C_4H_4O_5$. Schleimsaures Ammoniak liefert bei der trocknen Destillation Pyrrol C_4H_6N , Carbopyrrolamid, CO_2 und NH_3 . Bei der Destillation des Methylaminsalzes erhält man Methylpyrrol und Dimethylcarbopyrrolamid und bei der Destillation des Aethylaminsalzes Aethylpyrrol, Diäthylcarbopyrrolamid und Triäthylcarbopyrrolamid. Das Diäthylamin-, Tryäthylamin- und Diisoamylaminsalz geben aber beim Erhitzen die freien Basen (Diäthylamin u. s. w.) ab (BELL, B. 10, 1866). — Verhalten des schleimsauren Anilins und Toluidins: siehe Anilin resp. Toluidin. — Schleimsäure wird von Salpetersäure zu Oxalsäure und Traubensäure (ohne Beimengung von Weinsäure?) oxydirt (HORNEMANN, J. 1863, 381). — Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 140° wird etwas Adipinsäure $C_6H_{10}O_4$ gebildet (CRUM-BROWN, A. 125, 19). — Bei der Einwirkung von PCl_5 entsteht das Chlorid der Dichlormukonsäure $C_6H_2Cl_2O_5Cl_2$. — Geht beim Erhitzen mit höchst concentrirter Chlor- oder Bromwasserstoffsäure auf 100 – 150° in Dehydroschleimsäure $C_6H_4O_5$ über. — Liefert beim Schmelzen mit Aetzkali Oxalsäure (GAY-LUSSAC, P. 17, 171). — Schleimsaurer Kalk, mit Fleisch in Berührung, gährt und erzeugt dabei CO_2 , Wasserstoff, Essigsäure und wenig Buttersäure (RIGAULT, J. 1860, 263). — Zweibasisch-6atomige Säure.

Salze: HAGEN, A. 64, 349; JOHNSON, A. 94, 225. — $NH_4.C_6H_8O_8$ (J.). Nadeln. In Wasser viel löslicher als das neutrale Salz; — $(NH_4)_2.C_6H_8O_8$ (MALAGUTI, A. ch. [2] 63, 91). — $(N[C_2H_5]H_3)_2.C_6H_8O_8 + 8H_2O$. Schiefe rhombische Prismen (BELL, B. 10, 1861). — $Na.C_6H_8O_8 + 3\frac{1}{2}H_2O$ (J.); — $Na_2.C_6H_8O_8 + 4\frac{1}{2}H_2O$ (H.). Große trikline Krystalle (HARSHOFF, J. 1878, 727). Verliert bei 100° $4H_2O$. Bei raschem Abdampfen krystallisirt das Salz mit $\frac{1}{2}H_2O$. — $K.C_6H_8O_8 + H_2O$ (H.). Leichter in Wasser löslich als das neutrale Salz. — $K_2.C_6H_8O_8$. Krystallkörner (H.). — $Mg.C_6H_8O_8 + 2H_2O$ (bei 100°). Niederschlag (H.). — $Ca.C_6H_8O_8 + 1\frac{1}{2}H_2O$ (bei 100°). Niederschlag, löslich in Essigsäure (H.). — $Ba.C_6H_8O_8 + 1\frac{1}{2}H_2O$ (H.). — $Pb.C_6H_8O_8 + H_2O$ (bei 100°). Körniges, in Wasser unlösliches Pulver. Wird bei 150° zunächst braun und wasserfrei; — $Pb_3.C_6H_4O_8$. *Bildung.* Beim Kochen von Schleimsäure mit Bleisäure (KROG, J. 1861, 368; vgl. MALAGUTI; HAGEN). — $Fe.C_6H_8O_8 + 2H_2O$ (bei 100°) H. — $Cu.C_6H_8O_8$ (bei 100°). Bläulichweißes Pulver (H.). — $Ag_2.C_6H_8O_8$ (bei 100°). Weißer Niederschlag.

Methylester $C_8H_{14}O_8 = (CH_3)_2.C_6H_8O_6$. *Darstellung.* Wie der Aethylester (MALAGUTI). — Krystalle. Fängt bei 165° an sich zu zersetzen, ohne zu schmelzen. Sehr leicht löslich in kochendem Wasser.

Aethylester $C_{10}H_{16}O_8 = (C_2H_5)_2.C_6H_8O_6$. *Darstellung.* Man erwärmt gelinde 1 Thl. Schleimsäure mit 4 Thln. Vitriolöl, bis das Gemenge schwarz geworden ist, lässt erkalten und giebt 4 Thle. Alkohol (spec. Gew. = 0,814) hinzu. Die ausgeschiedenen Krystalle werden wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt (MALAGUTI, A. ch. [2] 63, 86). — Kann nicht durch Behandlung von Schleimsäure mit Alkohol und HCl dargestellt werden (LIMPRICHT, A. 165, 254).

Vierseitige Prismen. Schmilzt unter Zersetzung bei 158° . Löslich in 44 Thln. Wasser von 20° und in 156 Thln. Weingeist (spec. Gew. = 0,814) bei $15,5^\circ$. Zerfällt beim Erhitzen in CO_2 , H_2O , Alkohol und Brenzschleimsäure.

Aethylschleimsäure $C_8H_{14}O_8 = C_6H_8O_6(C_2H_5)_2$. *Bildung.* Wurde von MALAGUTI

b. 27, 512) als Nebenprodukt der Bereitung von neutralem Ester erhalten. A. 165, 255) erhielt den Körper durch Kochen des neutralen Esters mit Krystalle. Hält, bei 50° getrocknet, $3H_2O$ (L.). Leicht löslich in Wasser und schwer in Alkohol (M.). Schmilzt unter 100° (L.).

$C_{14}O_8$. Giebt mit Salzen von Ba, Sr, Pb, Cu und Ag Niederschläge (M.).

schleimsäure $C_{11}H_{20}H_8 = C_8H_8O_8(C_3H_{11})$. *Bildung.* Beim Erwärmen einer Isoamylalkohol und Vitriolöl mit rauchender Salzsäure (JOHNSON, J. 1855, ein oder undeutliche Krystalle. Löslich in Wasser, wenig löslich in kaltem

Mucamid) $C_8H_{12}N_2O_8 = C_8H_8O_8(NH_2)_2$. *Bildung.* Beim Behandeln des mit Ammoniak (MALAGUTI, *Berz. Jahresh.* 27, 513). — Mikroskopische Krystalle. Spec. Gew. = 1,589 bei 13,5°. Etwas löslich in siedendem Wasser, Alkohol und Aether. Giebt bei der trocknen Destillation Carbopyrrolamid, ncyan und etwas Brenzschleimsäure.

äthylschleimsäureester $C_{16}H_{30}O_{12} = C_8H_8(C_2H_5O)_4O_8(C_2H_5)_2$. *Bildung.* Aus Äthylester und Chloracetyl bei 100° (WERIGO, A. 129, 195). — Nadeln. Schmelzp. 17°. Etwas löslich in kochendem Wasser. Destillirt unter theilweiser Zer-

schleimsäure. *Darstellung.* Man dampft eine Lösung von Schleimsäure in Wasser ab, löst den Rückstand in Alkohol und lässt die Lösung an der Luft verdunsten (MALAGUTI, A. 15, 179).

100 Thle. kochendes Wasser lösen 5,8 Thle. und bei gewöhnlicher Temperatur 3,6 Thle. auf. Löslich in Alkohol. Geht beim Umkrystallisiren aus kochendem in gewöhnliche Schleimsäure über. Verhält sich bei der trocknen Destillation wie Schleimsäure. — Die Salze sind in Wasser löslicher als jene der Schleimsäure, mit Ausnahme des neutralen Ammoniaksalzes. Vom neutralen paraschleimsauren Natrium lösen sich in Wasser bei 19° 1,225 Thle. Salz (von schleimsaurem Natrium nur 0,819 Thle.) auf. Mit Wasser gehen die paraschleimsauren Salze in schleimsaure Salze über.

LVIII. Säuren $C_nH_{2n-4}O_8$.

Desoxalsäure $C_5H_6O_8 = C(OH)(CO_2H)_2$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Desoxaläthyl-ester auf Oxalsäureäthylester entstehen flüssiger und krystallisirter Desoxaläthyl-ester (J. 1861, 599). — *Darstellung.* Man übergießt 2 $\frac{1}{2}$ - 3 procentiges Natriumamalgam mit einem Volumen Oxaläther, schüttelt wiederholt und kühlt das in Cylindern befindliche Wasser ab. Dann schüttelt man die Masse wiederholt mit Aether aus, gießt den Aether ab und schüttelt ihn so oft mit kleinen Mengen Wasser, als noch schmierige Massen abgehen. Die ätherische Schicht wird destillirt und der Rückstand stehen gelassen. Man erhält Desoxaläther (LÖWIG). — Zur Darstellung der freien Säure versetzt man den Desoxaläther mit concentrirter Kalilauge, übersättigt die Lösung schwach mit HNO_3 , fällt mit verdünnter HCl den Bleiniederschlag mit H_2S . Die Lösung der freien Säure wird über Wasser abgedunstet.

Die freie Säure ist eine krystallinische Masse. Hält, über H_2SO_4 getrocknet, $1H_2O$ (KLEIN, J. 1861, 153). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Zerfällt beim Erhitzen über 45° in CO_2 und Traubensäure. $C_5H_6O_8 = CO_2 + C_4H_6O_8$ (vergl. KLEIN, J. 1861, 157).

O_8 . Zersetzt sich bei 130°. — $K_2C_5H_4O_8$. Krusten. Löslich in 19,4 Thln. Wasser. — $K_4C_5H_4O_8$. Gummiartig; wird bei längerem Stehen über H_2SO_4 krystallinisch. — $Ba(C_5H_4O_8)_2 + 3H_2O$. Pulvriger Niederschlag. — $Ba(C_5H_4O_8)_2$ bei 110°. Amorpher Niederschlag. — $Pb(C_5H_4O_8)_2 + H_2O$ bei 100°; — $Pb_2(C_5H_4O_8)_4 + 4PbO$. Amorpher Niederschlag.

Desoxalester $C_5H_8O_8 = (C_2H_5O)_2C_3H_4O_8$. Triklone Krystalle. Schmelzp.: 85°. Löslich in 1 Thln. Wasser von 16°. Zerfällt bei längerem Erhitzen mit wässriger Salzsäure auf 100° in Alkohol, CO_2 und Traubensäure (LÖWIG, J. 1861, 605).

Darstellung. Von Desoxalester wird, außer der krystallinischen Modifikation, auch noch eine ölige Modifikation erhalten. Beim Kochen derselben mit Salzsäure soll eine syrupartige Traubensäure entstehen, welche mit

Kali kein schwer lösliches saures Salz bildet. — Bei längerem Stehen des öligen Esters unter einer Glasglocke schied sich etwas Tartronsäure $C_4H_4O_6$ aus (BRUNNER, B. 12, 547).

Isoamylester $C_{20}H_{38}O_8 = (C_5H_{11})_3.C_5H_3O_8$. *Bildung.* Aus Oxalsäureisoamylester und Natriumamalgam (GERDEMANN, Z. 1865, 50). — Oelig.

Diacetyl-desoxaläthylester $C_{15}H_{22}O_{10} = C_5H(C_2H_3O)_2O_8(C_2H_5)_2$. *Bildung.* Aus Desoxalester und Chloracetyl (BRUNNER, B. 12, 543) oder Essigsäureanhydrid (KLEIN). — Oelig.

Beim Behandeln von Desoxalsäure-Aethylester mit alkoholischem Ammoniak entsteht ein rothbraunes, amorphes Pulver $C_6H_{12}N_4O_8 + H_2O$ (bei 100°), das in Wasser sehr leicht löslich ist (BRUNNER).

Nach BRUNNER (B. 3, 974) kommt dem krystallisirten Desoxalsäureäthylester die Formel $C_8H_8O_9(C_2H_5)_3$ zu, und spaltet sich die freie Desoxalsäure sofort in Traubensäure und Glyoxylsäure: $C_8H_8O_9 = C_4H_8O_6$ (Traubensäure) + $C_2H_2O_3$ (Glyoxylsäure). Stellt man desoxalsaures Kalium dar und verdampft Dieses mit Essigsäure, so soll die Desoxalsäure in die LÖWIG'sche Säure $C_5H_8O_8$ und in Essigsäure(?) zerfallen: $2C_8H_8O_9 = 2C_5H_8O_8 + C_2H_2O_3$. KLEIN (J. pr. [2] 20, 146) fand alle Angaben LÖWIG's bestätigt und erhielt bei der Zerlegung von Desoxalsäure keine Glyoxylsäure.

2. Oxycitronensäure $C_6H_8O_8 = C_3H_3(OH)_2(CO_2H)_3$. *Bildung.* Beim Kochen von Chlorcitronensäure $C_6H_7ClO_7$ mit Basen (Kalk) (PAWOLLECK, A. 178, 157). — Trocknet über H_2SO_4 zu einer zähen, zerfließlichen Masse ein, die sich in jedem Verhältnisse in Wasser, Alkohol und Aether löst. Dreibasische Säure. Die Kalisalze krystallisiren nicht.

$Ca_3(C_6H_8O_8)_2 + 9H_2O$. Mikroskopische Krystalle. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in verdünnter Essigsäure. Verliert erst bei 210° alles Wasser. — $Ba_3(C_6H_8O_8)_2 + 5H_2O$. Amorphes Pulver, in Wasser noch schwerer löslich als das Calciumsalz. — $Cd_2.C_6H_8O_8 + 3H_2O$. Mikroskopische Tafeln; sehr wenig löslich in Wasser.

LIX. Säuren $C_nH_{2n-6}O_8$.

1. Acetylentetracarbonsäure $C_6H_6O_8 = \begin{matrix} CH(CO_2H)_2 \\ CH(CO_2H)_2 \end{matrix}$. *Bildung.* Der Aethylester

$C_8H_{10}O_8(C_2H_5)_4$ dieser Säure entsteht bei der Einwirkung von Chlormalonsäureester auf Natriummalonsäureester. $CHCl(CO_2.C_2H_5)_2 + CHNa(CO_2.C_2H_5)_2 = C_2H_2(CO_2.C_2H_5)_4$ (CONRAD, BISCHOFF, B. 13, 600). — Sehr lange Nadeln. Schmelzp.: 75° . Siedep.: 305° . Chlor wirkt erst bei 200° auf den Ester ein und dann unter Abspaltung von CO_2 (CONRAD, B. 14, 618).

2. Isoallylentetracarbonsäure $C_7H_8O_8 = (CH_2.CO_2H)_2.C(CO_2H)_3$. *Bildung.* Der Aethylester entsteht bei der Einwirkung von Chloressigester auf Natriumäthylen-tricarbonsäureester (BISCHOFF, B. 13, 2163). $(CH_2.CO_2.C_2H_5).CNa(CO_2.C_2H_5)_2 + ClCH_2.CO_2.C_2H_5 = (CH_2.CO_2.C_2H_5)_2.C(CO_2.C_2H_5)_3 + NaCl$. — Die freie Säure bildet langgestreckte Prismen. Löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Zerfällt bei längerem Erhitzen auf 151° glatt in CO_2 und Tricarballysäure $C_6H_8O_6$. Das Baryumsalz ist schwer löslich, das Bleisalz ein krystallinischer Niederschlag.

Aethylester $C_{16}H_{24}O_8 = (C_2H_5)_4.C_7H_4O_8$. Flüssig; siedet unzersetzt bei $199-201^\circ$ bei 25 mm und unter geringer Zersetzung bei $293-296^\circ$ (bei 725 mm). Spec. Gew. = 1,102 bei 15° .

LX. Säuren mit 9 Atomen Sauerstoff.

1. Leukonsäure $C_5H_8O_9$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Chlor oder Salpetersäure auf eine Lösung von krokonsaurem Alkali (WILL, A. 118, 183). $C_5H_2O_8$ (Krokonsäure) + $O + 3H_2O = C_5H_8O_9$. — Dicker Syrup, der gummiartig eintrocknet. Bleibt bei 100° unverändert; geht, in höherer Temperatur, in Krokonsäure über. Wird von Reduktionsmitteln zu Krokonsäure reducirt: mit $(NH_4)_2S$ entsteht krokonsaures Ammoniak. Liegt mit Zink Hydrokrokonsäure $C_5H_4O_8$ (LERCH, A. 124, 40).

$K.C_5H_8O_9$. Amorph, schwer löslich in Wasser (W.). — $Ba_3(C_5H_8O_9)_2$ (im Vacuum über H_2SO_4). Flockiger, gelblich weißer Niederschlag (W.). — $Pb_3(C_5H_8O_9)_2$. Blassgelber Niederschlag. — $Ag_3.C_5H_8O_9$.

Isocitronsäure $C_6H_{10}O_9$. *Bildung.* Beim Kochen von Isodulcit $C_6H_{11}O_8$ mit Säure (spec. Gew. = 1,33) (MALIN, A. 145, 197). Man verdampft die Lösung im Bade, neutralisirt den Rückstand mit Kalk, fällt die filtrirte Lösung des Kalks mit Bleizucker und zerlegt den Bleiniederschlag mit H_2S . — Körnige Krystalle. Leicht in Wasser, kaum in Alkohol. Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung.

$C_6H_{10}O_9$ (bei 120°). Löslich in viel Wasser. — $Ba.C_6H_9O_9$ (bei 120°). Krystallinisch. — $Pb_2.C_6H_9O_9$ (bei 120°). Undeutlich krystallinisch. — $Pb_2.C_6H_9O_9$.

Oxalsäure $C_2H_2O_4$ (von BRUNNER) s. S. 663.

LXI. Säuren mit 10 Atomen Sauerstoff.

Säuren aus Kohlenoxydkalium (LERCH, A. 124, 24). Kohlenoxydkalium $(CO.K)_x$ färbt sich bei Zutritt von Luft und Feuchtigkeit und erzeugt Dihydro-, Hydrocarboxyl-, Carboxylsäure, Rhodizonsäure und schliesslich Krokonsäure und Oxalsäure. Wenn man unverändertes Kohlenoxydkalium mit verdünnter Salzsäure, so entsteht Trihydrocarboxylsäure.

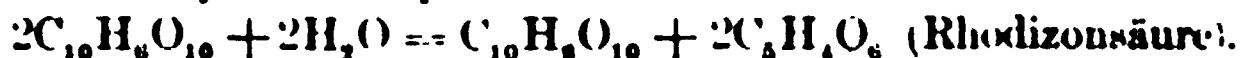
Dihydrocarboxylsäure $C_{10}H_{10}O_{10}$. *Bildung.* Beim Behandeln von frischem Kohlenoxydkalium mit Salzsäure; bei der Reduktion von Dihydrocarboxylsäure $C_{10}H_{10}O_{10}$ mit H_2S oder Zink und Schwefelsäure.

Weiße Nadeln. In Wasser viel leichter löslich als in Alkohol. Die Lösungen färben sich an der Luft roth unter Bildung von Dihydrocarboxylsäure. Die Salze sind meist unlöslich und färben sich an der Luft rothschwarz oder roth.

Trihydrocarboxylsäure $C_{10}H_8O_{10}$. *Bildung.* Behandelt man mit Alkohol gewaschenes, noch schwarzes Kohlenoxydkalium mit salz- oder schwefelsäurehaltigem Weinsteinsäure, entsteht, bei Luftzutritt, eine rothe Lösung, die beim Abdampfen schwarze Krystalle des Kaliumsalzes liefert.

Die freie Säure bildet schwarze, metallglänzende, monokline Krystalle, die sich an der Luft leicht verändern. Schwer löslich in Aether, leicht in Wasser und Alkohol. Geht bei Oxydation in Hydrocarboxylsäure, durch Reduktion in Trihydrocarboxylsäure über. Alkalisalze sind krystallisirbar, schwarz, in Wasser löslich, die anderen Salze sind unlöslich oder bilden rothe Niederschläge. Alle Salze sind sehr leicht zersetzbar und können nur durch raschen Abschluss rein erhalten werden. — $Pb_2.C_{10}H_8O_{10} + 2PbO$.

Hydrocarboxylsäure $C_{10}H_6O_{10}$. *Bildung.* Wurde zufälligerhalten bei einer Darstellung von Dihydrocarboxylsäure aus zum Theil schon verändertem Kohlenoxydkalium. Gelbbraune bis schwarzbraune Nadeln. Löslich in Alkohol. Wird von Wasser augenblicklich zersetzt in Dihydrocarboxylsäure und Rhodizonsäure:

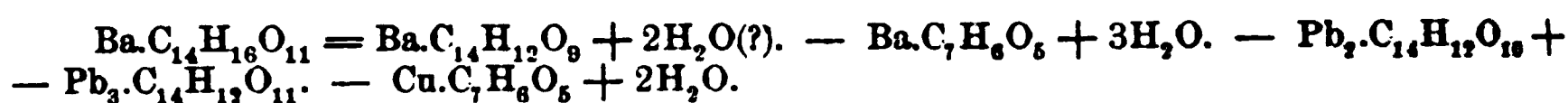


Carboxylsäure $C_{10}H_4O_{10} = C_6O_2(CO_2H)_4$. *Bildung.* Die freie Säure ist nicht bekannt, aus ihren Salzen abgeschieden, geht sie sofort in Rhodizonsäure über: $C_{10}H_4O_{10} + 2H_2O = 2C_8H_4O_6$. Die Salze entstehen durch Oxydation der Salze der Trihydro-, Dihydro- und Hydrocarboxylsäure. — $(NH_4)_2.C_{10}H_2O_{10}$. Krystallisirt. — $K_2.C_{10}H_2O_{10}$. Grüne Krystalle; unlöslich.

Perhydrocarboxylsäure $C_{10}H_{16}O_{11}$ (?). *Bildung.* Bei der Behandlung von Trihydro-, Dihydrocarboxylsäure und Carboxylsäure mit Chlor oder Salpetersäure (LERCH, A. 124, 34). Weiße, rhombische Prismen. Unlöslich in Alkohol und Aether, sehr schwer löslich in Wasser, leicht in verdünnter Salpetersäure. Geht beim Erhitzen auf 100° in Dihydrocarboxylsäure über.

LXII. Säuren mit 11 Atomen Sauerstoff.

Saccharinsäure $C_{12}H_{12}O_{11}$. *Bildung.* Entsteht, neben Glucinsäure, beim Kochen von Saccharose mit Barytwasser (REICHARDT, J. 1870, 843). Hierbei schlägt sich saccharumbaryum nieder, während die Glucinsäure gelöst bleibt. — Gelbbraunes Pulver, leicht löslich in Wasser und Alkohol, wenig in Aether. Die Lösungen färben sich an der Luft



2. Apoglucinsäure $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ (oder $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_{10}$?). *Bildung.* Glucinsäure zerfällt Kochen mit Wasser oder verdünnten Säuren in Apoglucinsäure (MULDER, A. 36, Ameisensäure und Essigsäure (REICHARDT, J. 1870, 845). — Braun, amorph; leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Aether. Formel: $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ (bei 100°) $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_{10}$ (bei 120°) (M.), $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_9$ (bei 140°) (R.). — Wird von Salpetersäure zu Säure oxydirt.

Salze: MULDER. — $\text{Ca.C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_{10}$ (bei 130°). Braun, amorph. Löslich in Wasser. $\text{Pb.C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_9$ (bei 140°). — $\text{Ag}_2.\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_{10}$.

LXIII. Säure mit 12 Atomen Sauerstoff.

Glucinsäure $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{12}$. *Bildung.* Beim Behandeln von Glukose mit Kalk (PÉRIEUX, A. 30, 75); beim Kochen von Rohrzucker mit verdünnter Schwefelsäure (MULDER, J. 1859, 259). Entsteht, neben Saccharumsäure, beim Kochen von Glukose mit Baryt (REICHARDT, J. 1870, 844). Beim Kochen von Gerbsäure mit Baryt (KAWALI, J. 1858, 257). — Honigartige Masse. Ist über H_2SO_4 getrocknet: $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{12} + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_{12}$ (M.); $\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{O}_{13}$ (K.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Zerfällt beim Kochen mit Wasser oder verdünnten Säuren in Ameisensäure, Essigsäure und Apoglucinsäure. Geht beim Kochen mit starken Säuren in Huminsäure über.

Salze: REICHARDT. — $\text{Na}_3.\text{C}_{24}\text{H}_{33}\text{O}_{20} + 4\text{H}_2\text{O} . - \text{Mg}_2.\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_{11} + 3\text{H}_2\text{O} . - \text{Ca.C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_{11} + 5\text{H}_2\text{O} ; - \text{Ca}_3.\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{O}_{18} + \text{H}_2\text{O}$ (M.). — $\text{Ba}_3.\text{C}_{24}\text{H}_{32}\text{O}_{21} + 6\text{H}_2\text{O} . - \text{Pb}_3.\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_{11}$ (bei 140°) (M.). — $\text{Pb}_3.\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{O}_{18} . 3\text{PbO}$ (M.). — $\text{Al}_2.\text{C}_{24}\text{H}_{32}\text{O}_{21} + 3\text{H}_2\text{O} . - \text{Fe}_3.\text{C}_{24}\text{H}_{32}\text{O}_{21} + 6\text{H}_2\text{O} . -$

D. Cyanverbindungen.

Vorkommen. Die Cyangruppe ist in einigen natürlich vorkommenden Verbindungen (Amygdalin...) enthalten. — *Bildung.* Alle stickstoffhaltigen, organischen Körper geben beim Glühen mit Natrium Cyannatrium (Reaktion auf Stickstoff). Statt des Natriums (oder Kaliums) kann ein Gemisch, das Kalium zu liefern im Stande ist, benutzt werden. Daher bildet sich Cyankalium beim Schmelzen von stickstoffhaltiger Kohle mit Potasche. Auch der Stickstoff kann zur Cyanbildung dienen: glüht man ein Gemenge von Potasche und Kohle im Stickstoffstrome, so wird Cyankalium gebildet (BUNSEN, PLAYFAIR, J. pr. 42; RIEKEN, A. 79, 77; DELBRÜCK, J. 1847/48, 473). Baryt, mit Kohle gemengt, liefert beim Glühen im Luftstrome viel Cyanbaryum (MARGUERITTE, SOURDEVAL, J. 1860, 22). Ammoniak über ein glühendes Gemenge von Potasche und Kohle geleitet, erzeugt Cyankalium (SCHEEL). Beim Ueberleiten von Ammoniak über glühende Kohlen entsteht Cyanammonium und Wasserstoff (LANGLOIS, A. 38, 64) $\text{C} + 2\text{NH}_3 = \text{CN.NH}_3$ (vgl. WELTZIEN, A. 132, 224). Daraus erklärt sich das Auftreten von Cyanammonium im Ammoniakwasser der Gasfabriken. — Ammoniakgas und CO oder die Oxyde des Stickstoffes, mit Kohlenwasserstoffen über erhitzten Platinschwamm geleitet, erzeugen Cyanammonium (KUHLMANN, A. 38, 62): $\text{CO} + 2\text{NH}_3 = \text{NH}_3.\text{CN} + \text{H}_2\text{O}$. Beim Brennen von ammoniakhaltigem Leuchtgas entsteht Cyanammonium (LE VOIR, J. 1859, 268; ROUSSEAU, Z. 1868, 220). — Beim Schmelzen von Natriumamid mit Kohle im Wasserstoffstrome entsteht Cyannatrium. $\text{Na.NH}_2 + \text{C} = \text{CNNa} + \text{H}_2$ (DRECHSEL, J. pr. [2] 21, 91). Beim Ueberleiten von CO über Natriumamid entsteht Cyannatrium. $\text{NaNH}_2 + \text{CO} = \text{NaC.N} + \text{H}_2\text{O}$ (BEILSTEIN, GEUTHER, A. 108, 91). — Bei der Oxydation vieler organischer Verbindungen mit Salpetersäure entsteht Blausäure, z. B. bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Valerianöl. Beim Verpuffen von Weinstein mit Salpeter wird Cyankalium gebildet. Besonders viel KCN entsteht, wenn man ein inniges Gemenge von Kienruss, Potasche, Kaliumcyanid und Kaliumnitrit schmilzt (ROUSSIN, J. 1858, 232). — Beim Schmelzen von Thierkohle mit Soda wird viel weniger Cyanmetall gebildet, als beim Schmelzen mit Potasche (Possoz, J. 1859, 268). Eine ganz allgemein anwendbare Methode der Darstellung von Cyanverbindungen besteht im Entziehen der Elemente des Wassers aus Ammoniaksalzen von organischen Säuren. $\text{R.CO}_2\text{H.NH}_3 - 2\text{H}_2\text{O} = \text{R.CN}$. Ammoniumoxalat liefert

er Destillation Cyan: $\text{CO}_2\text{NH}_4 - 4\text{H}_2\text{O} = (\text{CN})_2$. Aus Ammoniumacetat entsteht Cyan-
ethyl u. s. w. $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{NH}_4 - 2\text{H}_2\text{O} = \text{CH}_3\text{CN}$.

In den Cyanverbindungen kann das Cyan vermittelt seines Kohlenstoffes oder seines
Stickstoffes an andere Elemente gebunden sein. In den Cyanmetallen ist das Metall meist
an den Kohlenstoff gebunden, also Cyankalium $= \text{K.C}^{\text{IV}}\text{N}$. Aber das Cyansilber verhält
sich gegen einige Alkyljodüre, als ob das Silber an den Stickstoff gebunden wäre, also
 $= \text{AgN}^{\text{V}}\text{C}$; gegen andere Jodüre verhält es sich wie $\text{AgCN}^{\text{IV III}}$. Die organischen Cyan-
verbindungen zerfallen streng in Cyanüre RCN und Isocyanüre (Isonitrile) R.N.C , wo die
Kohlenstoffgruppe R einmal mit dem Kohlenstoff und das andere Mal mit dem Stickstoff
des Cyans verbunden ist. Bei allen Reaktionen der Cyanüre R.CN bleibt der Kohlen-
stoff des Cyans mit der übrigen Kohlenstoffgruppe verbunden: $\text{CH}_3\text{CN} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$
 $+ \text{NH}_3$; $-\text{CH}_3\text{CN} + 4\text{H} = \text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$. Bei den Spaltungen der Isocyanüre trennt
sich der Kohlenstoff des Cyans von der übrigen Gruppe ab: $\text{CH}_3\text{NC} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{CH}_3\text{NH}_2$
 $+ \text{CH}_2\text{O}_2$. Ebenso ist bei den Derivaten der Cyansäure zu unterscheiden, ob die den
Wasserstoff des Hydroxyls ersetzenden Atomgruppen mit dem Sauerstoff des Hydroxyls
oder mit dem Stickstoff der Cyansäure verbunden sind: $\text{CNOR} = (\text{CN})^{\text{IV}}.\text{OR}$ und $= \text{CO}.\text{N}^{\text{III}}\text{R}$.
Ebenso $\text{CNSR} = (\text{CN})^{\text{II}}.\text{SR}$ und $= \text{CS}.\text{N}^{\text{I}}\text{R}$. — Bildungswärme von Cyanverbindungen (HCN ,
 HCN , NH_4CN , $\text{Hg}(\text{CN})_2$, CNOK , CNCl , CNJ , CNBr : BERTHELOT, *J.* 1871, 76; 1874, 113.

Cyan $(\text{CN})_2$. *Bildung.* Beim Ueberspringen von Induktionsfunken zwischen Kohlen-
stücken in einer Stickstoffatmosphäre (MORREN, *J.* 1859, 34); — beim Erhitzen von
Ammoniumoxalat. — Beim Glühen von Cyanquecksilber (GAY-LUSSAC). — Bei der Bildung
von Cyan wird Wärme gebunden (BERTHELOT, *Id.* 32, 385). — *Darstellung.* Getrocknetes
und zerriebenes Cyanquecksilber wird gegläht und das entweichende Gas über Quecksilber auf-
fangen. Daneben entsteht schwarzes, nicht flüchtiges Paracyan. Farbloses Gas von
starkem Geruch; brennt mit pfirsichblüthrother Farbe. Spec. Gew. (gegen Luft) $=$
1,04 (THOMSON). Wird durch Druck (FARADAY, DAVY, *Berz. Jahresb.* 4, 57) oder
Abkühlung auf $-20,7^\circ$ (BUNSEN, *J.* 32, 200) flüssig. Verflüssigt sich bei $+15^\circ$ unter
einem Druck von 3,33 Atmosphären; Tension des condensirten Cyans: BUNSEN. — Spec.
Gew. des flüssigen Cyans (gegen Wasser) $=$ 0,866 bei $17,2^\circ$ (FARADAY). Erstarrt bei
noch größerer Kälte zu durchsichtigen Krystallen und schmilzt dann bei $-34,4^\circ$ (FARADAY,
J. 36, 158). Leitet man einen schwachen Luftstrom auf die Oberfläche von flüssigem
Cyan, so erstarrt es sofort (DRION, LOIR, *J.* 1860, 41). Apparat zur Bereitung von
flüssigem Cyan: HOFMANN, *B.* 3, 663. — Löslichkeit verschiedener Körper in flüssigem
Cyan: GORE, *J.* 1871, 357. — Das flüssige Cyan leitet nicht den elektrischen Strom
(MAY, *J.* 5, 4).

Reibungscoefficient des Cyans: O. E. MEYER, *J.* 1871, 46; 1873, 17. — Brechung
und Dispersion des Cyans: CROUILLEBOIS, *J.* 1868, 122; 1870, 170; MASCART, *J.* 1874,
150. — Spektrum des Cyans: LIELEGG, *J.* 1868, 128; WÜLLNER, *J.* 1871, 165;
MANTZ, *M.* 1, 635. — Verbrennungswärme (für 1 Mol.) Cyan $=$ 261,200 Cal.
(BUNSEN, *B.* 13, 1392). — Das Cyan löst sich leicht in Wasser: 1 Vol. Wasser von 20°
absorbirt 4,5 Vol. Cyan (GAY-LUSSAC). Die wässrige Lösung färbt sich bald braun,
bildet braune Azulinsäure (PELOUZE, RICHARDSON, *J.* 26, 63) ab und halt Oxalsäure,
Ammoniak, Blausäure, CO_2 und Harnstoff (WÖHLER, *P.* 15, 627). Verdünnte Säuren
hindern die Zersetzung der wässrigen Cyanlösung (GIANELLI, *J.* 1856, 415). Bei
Zugabe von Aldehyd scheidet sich aus der wässrigen Cyanlösung Oxamid $\text{C}_2\text{O}_2\text{NH}_4$
ab (LIEBIG, *J.* 113, 246). — Absorption von Cyan durch Coenosusskohle: 1 Vol. Kohle
absorbirt bei 0° 113,7 Vol. Cyan u. s. w. (HUNTER, *J.* 1871, 56; 1872, 46). Erhitze
man die mit Cyan gesättigte Kohle in dem einen Schenkel einer zwischenkligen, zuge-
schlossenen Röhre, so condensirt sich das Cyan leicht in dem anderen Schenkel der
Röhre (MELSENS, *J.* 1873, 23). — Quecksilber absorbirt etwas Cyan, namentlich bei
hohem Druck (AMAGAT, *J.* 1869, 70).

Cyangan wird durch den elektrischen Funken zersetzt unter Abscheidung von Kohle
(FARADAY; BUFF, HOFMANN, *J.* 113, 135; ANDREWS, TAIT, *J.* 1860, 31). Daneben entsteht
Paracyan (BERTHELOT, *J.* 1876, 165). Flüssiges Cyan wandelt sich beim Erhitzen auf 500°
in Theil in Paracyan um. — Trocknes Chlorgas wirkt nicht auf trocknes Cyan; bei
Zugabe von Feuchtigkeit entsteht ein gelbes Oel (SERULLAS, *Berz. Jahresb.* 8, 93).
Kalium und Natrium verbrennen bei gelindem Erwärmen in Cyangan zu KCN , resp. NaCN .
Verbindet sich mit Zn, Cd und Fe bei 300° ; verbindet sich bei $500-550^\circ$ mit Wasserstoff
zu Blausäure (BERTHELOT, *J. ch.* [5] 18, 380). — Beim Glühen von Potasche im Strome von

Cyan entstehen Cyankalium und Kaliumcyanat (WÖHLER). Dieselben Körper beim Auflösen von Cyan in Kalilauge: $2\text{CN} + 2\text{KHO} = \text{KCN} + \text{KCNO} + \text{H}_2\text{O}$. — Ammoniak absorbiert viel Cyan und erzeugt damit Azulmsäure, Blausäure, Oxal Harnstoff (WÖHLER, *P.* 3, 177; 12, 253). — 1 Mol. Cyan (CN), verbindet Gegenwart von Wasser, mit 1 Mol. Schwefelwasserstoff (zu $\text{C}_2\text{N}_2\text{H}_2\text{S}$) und bei von Alkohol mit 2 Mol. (zu $\text{C}_2\text{N}_2\text{H}_4\text{S}_2$) (s. S. 480). — Beim Behandeln von starker, wässriger Salzsäure, in der Kälte, wird Oxamid gebildet (SCHMIDT, *GL* 66). — Cyangas, in wässrige Aldehydlösung geleitet, erzeugt Aethylidend ($(\text{NH}_2.\text{C}_2\text{O}_2.\text{NH})_2.\text{C}_2\text{H}_4$). — Cyangas wird von mit Salzsäuregas gesättigtem Alkohol absorbiert und liefert dabei NH_4Cl , Chloräthyl, Oxalester und wenig Ameisenester (*N. A.* 158, 118); daneben entstehen Urethan $\text{NH}_2.\text{CO}_2.\text{C}_2\text{H}_5$ und salzsaurer Oxid $\text{NH}:\text{C}.\text{CO}_2.\text{C}_2\text{H}_5$ (PINNER, KLEIN, *B.* 11, 1481). — Starke Jodwasserstoffsäure $\text{NH}:\text{C}.\text{CO}_2.\text{C}_2\text{H}_5$ der Kälte, das Cyan in Oxamid über (SCHMITZ, GLUTZ); beim Kochen mit S spec. Gew. = 1,96 entsteht Amidoessigsäure (EMMERLING, *B.* 6, 1352). $\text{C}_2\text{N}_2.2\text{H}_2\text{O} = \text{CH}_2(\text{NH}_2).\text{CO}_2\text{H} + \text{NH}_4\text{J} + \text{J}_4$. Beim Erhitzen mit stark überschüssig vom spec. Gew. = 2,0 auf 280° werden NH_3 , Aethan C_2H_6 und Oxalsäure (BERTHELOT, *J.* 1867, 347). — Mit Wasserstoff verbindet sich Cyan bei elektrischer Entladung zu Blausäure. — Beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure Cyan in Aethylendiamin über (FAIRLEY, *A. Spl.* 3, 371) $\text{CN}.\text{CN} + \text{H}_2 = \text{CH}_2(\text{NH}_2).\text{CN}$. — Cyan lagert sich direkt an aromatische Basen (Anilin..) und Amidosäuren

Paracyan $(\text{CN})_x$. *Bildung.* Beim Glühen von Cyanquecksilber (JOHNSTON, *Jahresb.* 10, 72), Cyansilber (THAULOW, *Berz. Jahresb.* 23, 81) oder Azulmsäure (STON, *A.* 22, 280). Cyan verwandelt sich beim Erhitzen auf 500° langsam in Paracyan (TROOST, HAUTEFEUILLE, *J.* 1868, 299). — *Darstellung.* Man erhitzt Cyanquecksilber in geschmolzenen Röhren 24 Stunden lang auf 400° und lässt über das Produkt bei 400° streichen (TROOST, HAUTEFEUILLE). — Braunschwarze, lockere Masse. Unlöslich in Wasser und Alkohol. Wird von Salpetersäure nicht verändert (DELBRÜCK, *A.* 64, 1860). — 860° verwandelt sich das Paracyan völlig in Cyan (TROOST, HAUTEFEUILLE). — in festen Alkalien unter Zersetzung (?). — Zerfällt beim Glühen im Wasserstoff in Blausäure, Ammoniak und Kohle (D.).

Beim Glühen von Cyansilber entsteht kein Paracyansilber sondern ein Gemisch von Paracyan und Silber. Das Letztere kann aus dem Gemenge durch Quecksilber gezogen werden (TR., H.).

Ammoniakderivate des Cyans (EMMERLING, JACOBSEN, *B.* 4, 947).
Azulaminsäure $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}_5\text{O} = \text{CN}.\text{C}(\text{OH}).\text{C}(\text{NH}_2).\text{CN}$ (?). *Bildung.* Entsteht, neben Oxalamin, beim Einleiten von Cyan in wässriges Ammoniak.

Oxaminsäure, beim Einleiten von Cyan in wässriges Ammoniak. Je verdünnter ist, um so weniger wird Azulaminsäure gebildet. — Braune Flocken. Schwer löslich in reinem Wasser. Die Lösung in reinem Wasser fluorescirt violett, jene in verdünnter Schwefelsäure grün. — Zerfällt bei längerem Kochen mit Wasser in NH_3 und Oxalamin $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_2$. $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}_5\text{O} + \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_3 + \text{C}_4\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_2$. Geht bei der Oxydation in Salpetersäure oder KMnO_4 in Azulmoxin über.

2. **Azulmoxin** $\text{C}_4\text{H}_3\text{N}_5\text{O}_2$. *Darstellung.* Man erwärmt Azulaminsäure mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) auf dem Wasserbade, bis die Lösung rothgelb geworden ist, und kühlt die beim Erkalten anschießende Verbindung aus Salpetersäure um. — Rothgelbes Pulver. Unlöslich in kochendem Wasser, leicht löslich in conc. Schwefelsäure, die zeigt eine intensive hellgrüne Fluorescenz. Löslich in NH_3 ; die Lösung giebt mit Natriumnitrat eine braune, flockige Fällung.

3. **Hydrazulmin** $\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_6 = \text{CN}.\text{C}(\text{NH}_2).\text{C}(\text{NH}_2).\text{CN}$. *Bildung.* Beim Zersetzen von trockenem Cyan mit überschüssigem, trockenem Ammoniak.

$\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_6.2\text{NH}_3$. — Pechschwarze, glänzende Blättchen. Zersetzt sich beim Erhitzen in Ammoniak und hinterlässt Paracyan. Zerfällt, mit Wasser in Berührung, sofort in Ammoniak und Azulaminsäure (Hydrazulmoxin). $\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_6 + \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_3 + \text{C}_4\text{H}_5\text{N}_5\text{O}$.

Bei der freiwilligen Zersetzung der wässrigen Lösungen von Cyan, Blausäure, Cyankalium scheiden sich braune Flocken ab, vermuthlich zum größten Theile aus Oxalamin bestehend. Lässt man eine mit etwas Wasser und einer Spur Ammoniak versetzte Blausäure einige Zeit stehen, so scheidet sich ein röthlich-schwarzer Körper ab, dessen Hauptmasse aus Azulaminsäure $\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_3\text{O}$ besteht (GAUTIER, *A. ch.* [4] 1861, 337). Dieselbe ist braunschwarz, amorph, unlöslich in Wasser und Alkohol, verdünnten Säuren und verdünnten Alkalien, löslich in conc. Kalilauge.

ne. H_2SO_4 oder conc. HNO_3 . Die Lösung in Säuren giebt mit Silbernitrat einen Niederschlag $\text{Ag}_2\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$. LESCOEUR und RIGAUD (B. 31, 473) zogen aus der rohen Azulminsäure ein fuchses rothes, amorphes Pulver $(\text{CNH})_2\text{H}_2\text{O}$ aus, das sich in Alkohol mit dunkelrother Farbe löste, aber in Wasser nur wenig löslich war.

Cyanwasserstoff (Blausäure, Formonitril) HCN . *Vorkommen.* Als Amygdalin (mit Glukose und Benzaldehyd verbunden) in den bitteren Mandeln, Kirschchlorbittern u. s. w. - *Bildung.* Aus Cyan und Wasserstoff durch dunkle, elektrische Entladung (BOILLOT, J. 1873, 293); oder durch Erhitzen auf $500-550^\circ$ (BERTHELOT, J. ch. 18, 380). Beim Durchschlagen von Induktionsfunken durch ein Gemisch von Acetylen und Stickstoff (BERTHELOT, J. 150, 60)? $\text{C}_2\text{H}_2 + \text{N}_2 \rightleftharpoons 2\text{CNH}$; ebenso aus Stickstoff und Benzol; NH_3 und Aetherdampf ... (PERKIN, J. 1870, 399). Beim Anzünden einer wässrigen Methylaminlösung hält der Rückstand Blausäure (TOLLENS, Z. 1866, 516). Beim Durchleiten von NH_3 und CHCl_3 durch eine glühende Röhre oder durch Erhitzen von HCl mit alkoholischem Ammoniak auf $180-190^\circ$ entstehen Cyanammonium und Salzsäure (HEINTZ, J. 100, 369). $\text{CHCl}_3 + 5\text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_4\text{CN} + 3\text{NH}_4\text{Cl}$. Beim Vermischen von Chloroform mit Ammoniak und Kalilauge (HOFMANN, J. 114, 116). - Bei der Oxydation vieler organischer Verbindungen mit Salpetersäure (z. B. von Weingeist), Paraffin (GILL, J. ch. Z. 1869, 66); beim Kochen einiger Nitroverbindungen (Dinitrobenzol, Pikrinsäure ...) mit Natronlauge (HUBNER, Pos., B. 5, 108). - Bei der Zerlegung von Cyanmetallen durch Salzsäure; alle einfachen Metallecyanüre, selbst Cyansilber, werden bei der Destillation mit Salzsäure vollständig zersetzt. Die Doppelcyanüre des Eisens und Kobalts werden durch Salzsäure nur unvollkommen zerlegt. *Darstellung.* Man destillirt eine Gemenge von 10 Thln. gröblich zerstoßenem, gelbem Blutlaugensalz, 7 Thln. Schwefelsäure und 14 Thln. Wasser (WOHLER, J. 73, 219). Will man wasserfreie Säure bereiten, so destillirt man die wässrige Säure und fängt nur die anfangs übergehenden Theile auf. Dieselben werden nach CaCl_2 entwässert und aufs neue destillirt.

Bittermandelartig riechende Flüssigkeit. Siedep.: 26.5° ; erstarrt bei -15° (GAY-LUSSAC). Bei raschem Einblasen von Luft auf eine dünne Schicht wasserfreier Blausäure wird Letztere zum Erstarren gebracht. Spec. Gew.: $d_{20} = 0.70583$ bei 7° ; $d_{18} = 0.6999$ bei 18° (GAY-LUSSAC). -- Bildungs- und Verbrennungswärme: BERTHELOT, J. 1874, 111. Wasserfreie Blausäure brennt mit violetter Flamme. Die vollkommen reine Säure ist beständig; in Gegenwart einer Spur Ammoniak oder Cyanammonium zersetzt sie sich unter Abscheidung brauner Azulminsäure (GATRIER, s. S. 668). Versetzt man Blausäure mit einer Spur Salz- oder Schwefelsäure, so wird sie haltbar (LIEBIG, J. 18, 1; vgl. BUSSY, BUGNET, J. 1863, 306). Blausäure mischt sich in jedem Verhältniss mit Wasser, Alkohol und Aether. Beim Mischen von wasserfreier Blausäure mit Wasser tritt starke Temperaturerniedrigung (von -14° bis zu -90°) und Volumverminderung ein (BUSSY, BUGNET, J. 1864, 64, 69). Tension der wässrigen Blausäure: BUSSY, BUGNET (J. 1864, 77). Erstarrungs- und Schmelzpunkte der wässrigen Blausäure: GATRIER, J. ch. 14, 17, 103. Bildungs- und Verbrennungswärme von CNH : THOMSEN, J. 13, 1392. Blausäure zerfällt beim Durchgehen durch eine dunkelroth glühende Metallröhre in Wasserstoff, Cyan und etwas Stickstoff (GAY-LUSSAC; DEVILLE, Traost, J. 1869, 307).

Wasserfreie Blausäure geht bei mehrstündigem Erhitzen im Rohre auf 100° in einen polymeren schwarzen Körper über, der beim Erhitzen Cyan und Cyanammonium giebt und Kohle hinterlässt. Eine ähnliche Zersetzung erfährt die Blausäure durch Erhitzen mit Alkohol oder Aether (GIRARD, J. 1876, 368). Concentrirte, mit einem Theil wässriger Schwefelsäure versetzte, Blausäure zerfällt durch den elektrischen Strom in CO , NH_3 (SCHLAGDENHAFFEN, J. 1863, 305). - Mit wässrigem Wasserstoffsuperoxyd zerfällt Blausäure zu Oxamid (ATTFIELD , J. 128, 128; $\text{H}_2\text{O} + 2\text{NH}_3 + \text{C}(\text{O})\text{NH}_2$). - Angeäuerte Chamäleonlösung wirkt nicht auf Blausäure in der Kälte, von alkalischer Chamäleonlösung wird Blausäure oxydirt (PEAN, J. 1858, 584). Mit wässriger Blausäure reagirt Chlor gasförmiges Chloreyan; bei Abwesenheit von Wasser setzen sich Chlor und Blausäure, an der Sonne, in HCl und festes Chloreyan um. Beim Einleiten von HCl in alkoholische Blausäure entsteht Chloracetalcarbaminsäureester $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{CN}$. Von Zink und Salzsäure wird Blausäure in Methylamin übergeführt (BIRCH, J. 121, 139); dieselbe Reaktion erfolgt beim Ueberleiten eines Gemenges von Blausäure und Wasserstoff über auf 110° erhitztes Platinschwarz (DUBAS, J. 128, 290). Wasserfreie Blausäure verbindet sich mit trocknen Halogensäuren (HCl , HBr , HI) zu krySTALLINEN Additionsprodukten, welche von Wasser leicht gespalten werden in NH_4Cl und Halogensäure. $\text{CNH.HCl} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NH}_4\text{Cl} + \text{CH}_3\text{O}_2$. Leitet man in eine gut gekühlte Lösung von wasserfreier Blausäure in absolutem Alkohol Salzsäuregas, so tritt nach einiger Zeit eine heftige Detonation ein, unter Bildung von NH_4Cl , $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$, Ameisensäureäthyl-

ester und Diäthylglyoxylsäureester $\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ (PINNER, KLEIN, B. 1. 2CNH + $3\text{C}_2\text{H}_5\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{HCl} = \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5 + 2\text{NH}_4\text{Cl}$. Wendet man absolutem Alkohol, Isobutylalkohol an, so bildet sich Disobutylglyoxylsäureisobutyläther. Wie alle anderen Nitrile $\text{C}_n\text{H}_{2n+1} \cdot \text{CN}$ verbindet sich die Blausäure mit Metallen ($\text{SnCl}_4, \text{SbCl}_5 \dots$).

Eisessig wirkt erst bei 200° auf Blausäure ein und erzeugt dann wahres Acetylformamid. $\text{CHN} + \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2 = \text{C}_2\text{H}_3\text{O} \cdot \text{NH}(\text{CHO})$. Destillirt man das Progeht Acetamid über, während CO entweicht. $\text{C}_2\text{H}_3\text{O} \cdot \text{NH}(\text{CHO}) = \text{C}_2\text{H}_3\text{O} \cdot \text{NH}_2$ (GAUTIER, A. 150, 188). — Die Blausäure ist eine schwache Säure und röthet Lakmus. Sie zerlegt kohlensaure Salze nur bei Gegenwart einer zweiten Base, Doppelcyanide entstehen können. $\text{ZnO} + \text{K}_2\text{CO}_3 + 4\text{HCN} = \text{ZnCy}_2 \cdot 2\text{KCy} + 2\text{H}_2\text{O}$. Beim Neutralisiren von Natron mit Blausäure werden fünfmal weniger Wärme entwickelt, als beim Neutralisiren mit HCl, HBr oder HI (THOMSEN, J. 1869, 1118, 126; 1871, 106; BERTHELOT, J. 1871, 77, 78). Die Blausäure wird (aus KCN) weise durch Borsäure und Phenol ausgetrieben (BERTHELOT, J. 1878, 114). — Die Blausäure verbindet sich mit Aldehyden; bei ihrer Einwirkung auf die Ammoniakderivate Aldehyde entstehen complicirte Verbindungen. — Die Blausäure ist ein heftiges Gift. 1 Tropfen tödtet einen Hund. Dem Entdecker dieser Säure, SCHEELE, waren die Eigenschaften der Säure nicht bekannt, denn er stellte die Säure dar durch Zersetzen von Cyanquecksilber mit Eisenfeile und wässriger Schwefelsäure, bis die Flüssigkeit mehr nach Quecksilber „schmeckte“. $\text{Hg}(\text{N})_2 + \text{Fe} + \text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{HCN} + \text{FeSO}_4$. Im Alterthum benutzte man die Blausäure als Gift. Die ägyptischen Priester reiteten diese Säure aus Pfirsichblättern oder Blüthen (d. h. aus Amygdalin) und damit die Eingeweihten, welche ihre heilige Kunst verriethen. — Als Gegengift benutzte man Chlor oder Bleichkalk. In einem Cadaver lässt sich, nach höchstens 14 Tagen, Blausäure nachweisen. — Die Blausäure wurde zuerst von GAY-LUSSAC rein dargestellt (1811) und 1815 analysirt. Derselbe entdeckte auch das Cyan.

Reaktionen auf Blausäure. Man versetzt die Flüssigkeit mit Eisenoxyd-Lösung und hierauf mit Natronlauge, bis ein Niederschlag von Eisenoxydhydrat steht, erwärmt gelinde und übersättigt mit verdünnter Salzsäure. Bei Gegenwart von Blausäure entsteht ein Niederschlag von Berlinerblau. — Bei einem Gehalt von Blausäure in 50000 Thln. Wasser beginnt die Reaktion zweifelhaft zu werden (MÖCKEL, Fr. 17, 456). — Die auf Blausäure zu prüfende Flüssigkeit versetzt man mit gelbem Schwefelammonium (LIEBIG, A. 61, 126) und einem Tropfen sehr verdünnter Natronlauge, um der Verflüchtigung von Rhodanammonium vorzubeugen (ALTMANN, A. 11, 360). Man verdampft im Wasserbade und prüft den Rückstand mit Eisenchlorid-Lösung. Rhodanammonium. $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2 + \text{CNNa} = \text{CNNaS} + (\text{NH}_4)_2\text{S}$. (Empfindlichste Reaction auf HCN; noch bei einer Verdünnung von 1 : 400 000 nachweisbar) (LINK, MÖCKEL, Fr. 17, 456).

Quantitative Bestimmung der Blausäure. Durch Fällen mit Silberlösung, Auflösen in schwach salpetersaurer Lösung und Sammeln des Niederschlags (AgCN) auf ein gewogenes Filter.

Volumetrisch nach LIEBIG (A. 77, 102). Die freie Blausäure wird mit verdünnter Natronlauge bis zur stark alkalischen Reaction versetzt, dann etwas NaCl zugegeben und mit Silberlösung (10,8 g Silber im Liter) bis zur bleibenden Trübung versetzt. Nach Zusetzen von Salzsäure verschwindet der Niederschlag, infolge der Bildung des Doppelsalzes $\text{AgCN} \cdot \text{KCN}$. Wenn alle Blausäure in dieses Doppelsalz übergeführt worden, so bewirkt ein weiterer Zusatz von Silberlösung die Bildung eines Niederschlages von AgCl . Jedes Atom Silber spricht demnach 2 Molekülen Blausäure ($2\text{KCN} + \text{AgNO}_3 = \text{AgCN} \cdot \text{KCN} + \text{KNO}_3$). Solange noch freies KCN in der Lösung ist, giebt das Kochsalz mit der Silberlösung keinen Niederschlag, denn $\text{AgCl} + 2\text{KCN} = \text{AgCN} \cdot \text{KCN} + \text{NaCl}$.

Verbindungen der Blausäure mit Haloidsäuren $\text{CNH} \cdot \text{HCl}$. *Darstellung.* Man leitet bei -10° trocknes Salzsäuregas in wasserfreie Blausäure, erwärmt dann die Masse auf 10° und lässt wieder erkalten (GAUTIER, A. 145, 118). — Krystallinisch, geruchlos. Sehr leicht sublimirt. Sublimirt beim Erhitzen unter theilweiser Zersetzung. Unlöslich in Wasser, löslich in absolutem Alkohol. Wird beim Lösen in Wasser sofort in NH_4Cl und HCN zerfällt. Löslich in Eisessig; bei $50-60^\circ$ entwickelt die Lösung viel HCN . Mit trockenem Ammoniak wird die Verbindung in NH_4Cl und NH_4CN gespalten.

$2\text{CNH} \cdot 3\text{HBr}$. *Darstellung.* Wie die Salzsäureverbindung (GAL, A. ch. [4] 17, 18; GAL, A. 138, 38). — Krystallinisch. Verflüchtigt sich oberhalb 100° unter Zersetzung. Unlöslich in Aether; wird von Wasser und Alkohol zersetzt.

$\text{CNH} \cdot \text{HI}$. Bildet sich leichter als die Chlor- oder Bromwasserstoffverbindung. Ist beständiger (GAUTIER, A. 138, 36; GAL, A. 138, 38). Rhomboëdrische Krystalle. Lässt sich aus Alkohol umkrystallisiren. Verflüchtigt sich bei $350-400^\circ$ unter Zersetzung. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, weniger in Aether.

Verbindungen von Blausäure mit Chloriden: WÖHLER, *J.* 73, 226; KLEIN, *J.* 74, 85. Chlorborecyanwasserstoff: MARTIUS, *J.* 109, 81. $\text{TiCl}_3 \cdot 2\text{CNH}$. Bildung. Blausäure verbindet sich sehr heftig mit Titanchlorid (W.). — Citronengelbe hexaeder. Sehr flüchtig; sublimirt leicht. Raucht an der Luft und zerfließt. Reizt sich stark mit Wasser. Wird von Chlor nicht angegriffen. $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{HCN}$. Sehr flüchtige Krystalle (K.). — $\text{SbCl}_5 \cdot 3\text{HCN}$. Prismen. Verflüchtigt sich unter theilweiser Ersetzung (K.). — $\text{FeCl}_3 \cdot 2\text{HCN}$. Sehr zerfließliche, rothbraune Krystallschuppen (K.).

Bromacetylblausäure: GAL, *J.* 138, 40.

Polymere Blausäure (Amidomalonsäurenitril) $(\text{CNH} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH})_n$. Bildung. Bei längerem Stehen von wässriger Blausäure mit ätzenden oder kohlensauren Alkalien, neben Azulmsäure u. s. w. (LANGR, *B.* 6, 99; WIPPLERMANN, *B.* 7, 67). Entsteht auch beim Versetzen von wasserfreier Blausäure mit einem Stückchen festem Cyanalium, neben einem schwarzen, unlöslichen Körper (LESCOEUR, RIGAUD, *B.* 34, 473). Das gebildete Produkt wird mit Aether ausgezogen und die beim Verdunsten des Aethers bleibenden Krystalle aus Wasser, unter Zusatz von Thierkohle, umkrystallisirt. — Triklone Krystalle (aus Alkohol). Bräunt sich bei 140° , schmilzt bei raschem Erhitzen bei 186° , verpufft in höherer Temperatur, unter Abscheidung von Blausäure. 100 Thle. Wasser bei 24° lösen 0,55 Thle. und bei 100° 9–10 Thle. Substanz (W.). Leicht löslich in wässrem Alkohol, schwer in Aether; löslich in kochendem Benzol. Giebt mit Platinchlorid die grüne Färbung. Reagirt neutral. Zerfällt beim Kochen mit Wasser in NH_3 , HCN und braune Substanzen (Azulmsäure). Wird beim Erwärmen mit Barythydrat oder Salzsäure in CO_2 , NH_3 und Glycin gespalten. $\text{NH} \cdot \text{CH} \cdot \text{CN} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NH} \cdot \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{H} \rightarrow 2\text{NH}_3 = \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H} + \text{CO}_2 + 2\text{NH}_3$. $\text{CNH} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \rightarrow \text{H}_2\text{O}$. Amorphes, schwarzes Pulver. Wandelt sich beim Stehen im Exsiccator in $\text{CNH} \cdot \text{HCl}$ um (LESCOEUR, RIGAUD).

Cyanmetalle. Nur die Alkaliyanüre und das Cyanquecksilber sind in Wasser löslich; alle anderen Cyanüre sind unlöslich und können durch Fällung eines Metallsalzes mit Cyankalium dargestellt werden. Nur die Alkaliyanüre vertragen Dunkelrothgluth, ohne sich zu zersetzen; alle anderen Cyanüre zersetzen sich beim Glühen. Alle einfachen Cyanüre geben beim Kochen mit Salzsäure ihr Cyan als Blausäure ab.

Die Cyanüre der schweren Metalle haben eine sehr große Neigung Doppelyanüre zu bilden. Die alkalihaltigen Doppelyanüre sind löslich in Wasser; daher lost sich der Niederschlag von Cyanür, den KCN in der Lösung eines Metallsalzes bewirkt, leicht auf überschüssigem KCN. — Viele Metalle (Zn, Cu, Fe, ...) lösen sich unter Wasserentwicklung in wässriger Cyankaliumlösung und Bildung von Doppelyaniden. Auch Oxide und viele Sulfide lösen sich in Cyankaliumlösung. Selbst das Platin geht beim Glühen mit KCN in Platinecyankalium über.

Von den Doppelyanüren zeichnen sich einige besonders jene des Eisens und Kobalts durch Beständigkeit aus. Während alle anderen Doppelyanüre beim Destilliren mit verdünnter Salzsäure das Cyan als Blausäure abgeben, entlässt gelbes Blutungensalz $\text{KCN} \cdot \text{FeCN}$, bei der Destillation mit verd. Salz- oder Schwefelsäure, nur die Hälfte des Cyans. In diesen und in ähnlichen Fällen wird nur das Alkaliyanür von der Säure angegriffen. Mit conc. kalter Salzsäure entweicht aus gelbem Blutungensalz überhaupt keine Blausäure, sondern es entsteht eine kräftige Säure: $4\text{HCN} \cdot \text{FeCN}$. Diese beständigen Doppelyanüre sind auch viel weniger giftig als die löslichen, unbeständigen Doppelyanüre. Beim Erhitzen mit Schwefelsäure, die mit wenig Wasser versetzt ist (1 Thle. H_2SO_4 , 1 Thle. H_2O), werden alle Doppelyanüre zerlegt. — Analyse derselben: $\text{KCN} \cdot \text{FeCN} + 6\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 6\text{H}_2\text{O} + 2\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{FeSO}_4 + 4\text{NH}_4\text{SO}_4 + 6\text{CO}$ (ROST, *B.* 104, 288). Auch durch Behandeln mit Silberlösung (ROST, besonders mit ammoniakalischer WEITH, *Z.* 1869, 384) werden Doppelyanide leicht und vollständig zerlegt: $\text{KCN} \cdot \text{FeCN} + 4\text{AgNO}_3 \rightarrow 2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} + 4\text{AgCN} + 2\text{NH}_4\text{CN} + 4\text{KNO}_3 + \text{FeO}$.

Im Glühen mit Salpeter oder Kaliumchlorat verpuffen die Cyanüre bei 2. Quantitative Analyse der Cyanüre (H. ROST, *B.* 104, 288). Man kocht dieselben mit conc. Schwefelsäure, wodurch alle Metalle als Sulfate erhalten werden. Man kocht die einfachen oder Doppelyanüre mit Wasser und H_2O , dann gibt alles an als H_2Cy in Lösung, während die Metalle als Oxydhydrate ausgeschieden werden.

Cyanammonium NH_4CN . Bildung. Beim Ueberleiten von Ammoniakgas über glühende Kohlen (LANGLOIS, *Ber. Jahresh.* 22, 84). — Aus CH_4 und NH_3 (s. Bismut). Darstellung. Man erwärmt ein Gemisch von Silbercyanid KCN, Benzol und conc. KCN, BISMUT oder von 1 Thle. gelbem Blutungensalz und 2 Thle. Silberk. BISMUT (s. 100).

Wurfel. Siedep.: 60° (GRAY-LASSON). Dampfdichte: 0,79 entsprechend 4 Volumen. BISMUT, *J.* 32, 239; TROOST, DUMER, *J.* 1861, 17. Leicht löslich in Wasser und

Alkohol. (Um eine wässrige Lösung darzustellen, destillirt man 2 Thle. gelbes Blutlaugensalz mit 3 Thln. NH_4Cl und 10 Thln. H_2O (ITTNER). Reagirt alkalisch. Riecht nach Blausäure und Ammoniak. Höchst giftig. Bildungswärme des Cyanammoniums: BERTHELOT, *J.* 1871, 78; 1874, 114.

Cyankalium KCN . *Darstellung.* Beim Glühen von gelbem Blutlaugensalz entsteht wohl reines KCN , aber das an Eisen gebundene Cyan geht dabei verloren. Deshalb schmilzt man 8 Thle. entwässertes Blutlaugensalz mit 3 Thln. trockner, sulfatfreier Potasche (LIEBIG, *A.* 41, 285) im eisernen Tiegel (FRESENIUS, HAIDLEN, *A.* 43, 130) bei Dunkelrothgluth, bis eine herausgenommene Probe weifs erstarrt (CLEMM, *A.* 61, 250). Dem Präparat ist Kaliumcyanat beigemengt, $4\text{KCN} \cdot \text{Fe}(\text{CN}) + \text{K}_2\text{CO}_3 = 5\text{KCN} + \text{KCNO} + \text{CO}_2 + \text{Fe}$. — Ein cyanatfreies (gemischtes) KCy lässt sich durch Zusammenschmelzen von entwässertem, gelben Blutlaugensalz mit (2 At.) Natrium bereiten (ERLENMEYER, *B.* 9, 1840). $4\text{KCN} \cdot \text{Fe}(\text{CN})_2 + 2\text{Na} = 4\text{KCN} + 2\text{NaCN} + \text{Fe}$. — Vollkommen reines Cyankalium erhält man durch Einleiten von Blausäure in eine alkoholische Lösung von 1 Thl. KHO in 3 Thln. Alkohol (WIGGERS, *A.* 29, 65). Der Niederschlag wird sofort abfiltrirt, mit Alkohol gewaschen und über H_2SO_4 getrocknet.

Krystallisirt in Würfeln oder Oktaëdern. Spec. Gew. = 1,52 (BOEDEKER, *J.* 1860, 17). Refraktionsäquivalent: GLADSTONE, *J.* 1868, 119. — Zerfließt an der Luft. Sehr leicht löslich in Wasser. Fast unlöslich in absolutem Alkohol; 1 Thl. löst sich in 80 Thln. kochendem Weingeist (von 95%), viel leichter in 35 procentigem Alkohol (GEIGER, *A.* 1, 50). Die wässrige Lösung entwickelt beim Kochen NH_3 und hält Ameisensäure. Trocknes Kohlensäuregas ist auf trocknes Cyankalium ohne Wirkung; bei Gegenwart von Wasser kann mit der Zeit alle Blausäure ausgetrieben werden. $2\text{KCN} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{K}_2\text{CO}_3 + 2\text{HCN}$ (NAUDIN, MONTHOLON, *B.* 9, 1433). Lässt man bei 500–600° Wasserdampf auf ein Gemenge von Platin und KCN einwirken, so verläuft die Reaktion größtentheils nach der Gleichung: $4\text{KCN} + \text{Pt} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_4 + 2\text{KHO} + \text{H}_2$ (DEVILLE, DEBRAY, *J.* 1876, 299). — Bei der Elektrolyse von Cyankalium werden CO , NH_3 und KOH gebildet (SCHLAGDENHAUFFEN, *J.* 1863, 305).

Cyankalium ist ein ausgezeichnetes Reduktionsmittel, besonders bei höherer Temperatur. Es reducirt Metalle nicht nur aus Oxyden, sondern auch aus Sulfiden ($\text{As}_2\text{O}_3 + 3\text{KCN} = 2\text{As} + 3\text{KCNO}$; — $\text{As}_2\text{S}_3 + 3\text{KCN} = 2\text{As} + 3\text{KCNS}$). In wässriger Lösung wirkt Cyankalium sauerstoffentziehend auf Di- und Trinitroderivate. — KCN und KMnO_4 : BAUDRIMONT, *J.* 1879, 322. — Bildungswärme von Cyankalium: BERTHELOT, *J.* 1871, 78; 1874, 114.

KCy und SO_2 (ÉTARD, *Bl.* 34, 95). Leitet man SO_2 in eine 40 procentige, kalt gehaltene Cyankaliumlösung, so scheidet sich nach einigen Tagen das Salz $\text{KCN} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in Nadeln ab. Dasselbe ist in heissem Wasser viel löslicher als in kaltem, reducirt Silber und Goldlösungen und entwickelt beim Kochen mit Kali NH_3 . Beim Glühen entwickelt es Wasser und SO_2 und hinterlässt K_2SO_4 und KCNS . Mit PCl_5 liefert es POCl_3 und SOCl_2 . — Aus der Mutterlauge dieses Salzes scheiden sich, bei weiterem Einleiten von SO_2 und Concentriren, lange Nadeln des Salzes $\text{KCN} \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{SO}_2$ ab. — Verdünnte Säuren scheiden aus der Lösung des Salzes $\text{KCN} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ einen krystallinischen Niederschlag $\text{SO}_2 \cdot \text{CNK} + \text{SO}_2 \cdot \text{CNH} + 3\text{HO}_2$ aus, der sich sehr wenig in kaltem Wasser löst und von heissem Wasser zersetzt wird.

Magnesium-, Calcium-, Strontiumcyanür. Durch Glühen von Kalium-Magnesiumeisencyanür u. s. w. und Auslaugen der Masse mit Wasser erhält man $\text{Mg}(\text{CN})_2$ u. s. w. Das Magnesiumcyanür ist weniger leicht durch CO_2 zersetzbar als $\text{Ca}(\text{CN})_2$. — Calciumcyanür krystallisirt in Würfeln (SCHULZ, *J.* 1856, 436).

Cyanbaryum $\text{Ba}(\text{CN})_2$. *Bildung.* Beim Ueberleiten von Luft über ein glühendes Gemenge von Baryt und Kohle (MARGUERITE, SOURDEVAL, *J.* 1860, 224). — *Darstellung.* Man glüht Kaliumbaryum-Eisencyanür (erhalten durch Fällung von 2 Thln. gelbem Blutlaugensalz mit 1 Thl. BaCl_2) bei Luftabschluss und laugt den Rückstand mit Wasser aus (SCHULZ, *J.* 1856, 436). — Krystalle. Ziemlich schwer löslich in Wasser. Wird durch die Kohlensäure der Luft rasch zersetzt. Verliert beim Erhitzen im Wasserdampfe auf 300° alle Stickstoff als Ammoniak.

$\text{BaC}_2\text{H}_7\text{NO}_2 = \text{CH}_3\text{O} \cdot \text{Ba} \cdot \text{CN} + \text{CH}_3 \cdot \text{OH}$. *Bildung.* Beim Einleiten von HCN in eine Lösung von BaO in Holzgeist (DRECHSEL, *J. pr.* [2] 21, 84). — Krystallpulver. Ziemlich leicht löslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Holzgeist. Verliert bei 100° 1 Mol. Holzgeist und hinterlässt in stärkerer Hitze $\text{Ba}(\text{CN})_2 \cdot \text{BaO}$.

Cyanzink $\text{Zn}(\text{CN})_2$. *Darstellung.* Man leitet Blausäure in Zinkacetat (WÖHLER, *Jahresb.*, 20, 152; vergl. OPPERMANN, *J.* 1860, 226). — Unlöslich in Wasser und Alkohol. Löst sich in Alkalien. Leicht löslich in KCN ; aus dieser Lösung wird durch Na_2S Schwefelzink gefällt (Unterschied und Trennung des Zinks vom Nickel. WÖHLER, *J.* 89, 376). — Cyanzink zersetzt sich erst bei starkem Glühen (RAMMELSBURG, *A.* 64, 304).

$\text{NaCN} \cdot \text{Zn}(\text{CN})_2 + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ (RAMMELSBURG, *Berz. Jahresb.* 18, 163). — $2\text{KCN} \cdot \text{Zn}(\text{CN})_2$

1. Beim Lösen von ZnO oder ZnCO_3 in KCN . Selbst frisch gefälltes ZnS löst sich in der Bildung des Doppelsalzes (FRESENIUS, HAIDLEN, A. 43, 134. — Reguläre Oktaeder. Löslich in kaltem Wasser. — $\text{BaCy}_2 \cdot \text{ZnCy}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. Darstellung. Aus Zinkvitriol, Carbonat und Blausäure (WESELSKY, B. 2, 589). — Große Krystalle. Bedeckt sich an der Luft mit BaCO_3 .

Cadmium $\text{Cd}(\text{CN})_2$. Amorpher Niederschlag (FRESENIUS, HAIDLEN, A. 43, HÜLER, A. 87, 46).

$\text{CN} \cdot \text{Cd}(\text{CN})_2$ (RAMMEISBERG, Berz. Jahresh., 17, 165). — $2\text{Ba}(\text{CN})_2 \cdot 3\text{Cd}(\text{CN})_2 + 10\text{H}_2\text{O}$ (WESELSKY, B. 2, 590).

Quecksilber $\text{Hg}(\text{CN})_2$. Bildung. Beim Lösen von Quecksilberoxyd in Blauweinstein Kochen von Berliner Blau mit HgO und Wasser (SCHEELE).

Quecksilbercyanür $\text{Hg}_2(\text{CN})_2$ existirt nicht: aus Oxydulsalzen und Blausäure doch nur das Cyanid $\text{Hg}(\text{CN})_2$. — $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 + 2\text{KCN} = \text{Hg}(\text{CN})_2 + 2\text{KNO}_3 + \text{Hg}$. Zung. Man löst HgO in überschüssiger Blausäure.

Quadratische Säulen. Spec. Gew. = 3,77 (BOEDEKER, J. 1860, 17); 4,0262 bei 12°, bei 22,2° (CLARKE, B. 11, 1504); 3,990—4,011 (SCHRÖDER, B. 13, 1073). Ziemlich löslich in Wasser, fast unlöslich in absolutem Alkohol. Es ist das einzige in Wasser lösliche Cyanid eines schweren Metalls und findet daher bei der chemischen Analyse vielfach Berücksichtigung. Wird von wässrigen Alkalien nicht angegriffen. Zerfällt beim Glühen in Cyan, Paracyan und Quecksilber. — Zerfällt beim Destilliren mit Oxalsäure oder beim Behandeln mit Salzsäuregas, in der Kälte, in HgCl_2 und Blauweinstein oder eine verdünnte wässrige Lösung von Sublimat wird von Blausäure völlig in Quecksilber umgewandelt (BERTHELOT, J. 1873, 403). Auch bei der Destillation von Sublimat mit verdünnter Salzsäure (oder mit einem Gemenge von NaCl und Oxalsäure) zerfällt in Blausäure (Nachweis derselben PLÜGGE, Fr. 18, 310). — Beim Glühen von Sublimat mit Salmiak entsteht Sublimat. Cyanquecksilber mit gasförmigem Jodwasserstoff Dunkelrothgluth erhitzt, erzeugt Methan. $\text{Hg}(\text{CN})_2 + 16\text{HJ} = 2\text{CH}_4 + 2\text{NH}_3\text{J} + 12\text{J}$ (BERTHELOT, J. 1867, 348). — Von Schwefelwasserstoff wird $\text{Hg}(\text{CN})_2$ in Quecksilber und Blausäure gespalten. — Mit Chlor entstehen HgCl_2 und Chlorcyan; ebenso Brom und Jod ein. — Mit Chlorschwefel entsteht Cyansulfid $(\text{CN})_2\text{S}$ (LASSAIGNE, J. 39, 117; LINNEMANN, A. 120, 45). — Bildungswärme: BERTHELOT, J. 1871, 78; 1874, 114.

* Cyanquecksilber ist ausgezeichnet durch die Leichtigkeit, mit der es sich direct in verschiedensten Salze anlagert, besonders leicht an Haloidsalze.

$\text{HCl} \cdot \text{HgCy}_2$ (POGGIALE, A. 64, 303). — $2\text{CHO}_2\text{NH}_4 \cdot \text{HgCy}_2$ (POGGIALE). — $\text{NaCl} \cdot \text{HgCy}_2$ (POGGIALE). — $\text{NaBr} \cdot \text{HgCy}_2 + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ (BERTHELOT, Berz. Jahresh. 12, 156). — $\text{NaJ} \cdot \text{HgCy}_2$ (CUSTER, A. 68, 323). — Mit Natriumacetat: $2(\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2) \cdot \text{HgCy}_2 + 7\text{H}_2\text{O}$ (CUSTER). — $\text{HgCy}_2 + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ (DESFORES, Berz. Jahresh. 11, 188). Hält $1\text{H}_2\text{O}$ (DEXTER, J. 1862, 233). — $\text{HgCy}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (BRETT). Hält $2\text{H}_2\text{O}$ (BERTHELOT). — $\text{KJ} \cdot \text{HgCy}_2$ (CAILLOT, Berz. 3, 106; APJOHN, Berz. Jahresh. 12, 157). — Darstellung. S. GEUTHER, A. 106, 241. — $\text{Hg} \cdot \text{HgCy}_2$ (GMELIN, s. dessen Handb. 4, 415). — $\text{KClO}_4 \cdot \text{HgCy}_2$ (?) (POGGIALE, A. 64, 303). — $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8 \cdot \text{HgCy}_2$ (KESLER, A. 68, 231). — $2\text{K}_2\text{CrO}_4 \cdot 3\text{HgCy}_2$ (RAMMEISBERG, P. 42, 84, 281; DARBY, A. 65, 209; vgl. GEUTHER, A. 106, 241). Hält $1\text{H}_2\text{O}$ (DEXTER). — $\text{HgCy}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ (POGGIALE). — $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{HgCy}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ (POGGIALE). — $\text{CaBr}_2 \cdot 2\text{HgCy}_2$ (CUSTER). — $\text{CaJ}_2 \cdot 2\text{HgCy}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ (POGGIALE). — $\text{SrCl}_2 \cdot 2\text{HgCy}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ (POGGIALE). — $\text{HgCy}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ (BERTHELOT). — $\text{SrJ}_2 \cdot 2\text{HgCy}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ (CUSTER). — $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{HgCy}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ (POGGIALE). Hält $6\text{H}_2\text{O}$ (DEXTER, J. 1862, 233). — $\text{BaBr}_2 \cdot 2\text{HgCy}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ (BERTHELOT). — $2\text{HgCy}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ (CUSTER). — $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{HgCy}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ (POGGIALE). — $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{HgCy}_2$ (NYLANDER, J. 1859, 271). — $2\text{CdCy}_2 \cdot 3\text{HgCy}_2$ (SCHULER, A. 87, 54). — $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{HgCy}_2$ (NYLANDER). — $\text{HgO} \cdot \text{HgCy}_2$. Vierseitige Nadeln (GAY-LUSSAC; JOHNSTON, Berz. 20, 168; SCHLIEFER, A. 59, 10). Explodirt beim Erhitzen. Sehr wenig löslich in Wasser. — $3\text{HgO} \cdot \text{HgCy}_2$ (KÜHN, Berz. Jahresh. 12, 156). — $\text{HgCl}_2 \cdot \text{HgCy}_2$ (POGGIALE, J. 1854, 376). — $\text{Hg}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 4\text{HgCy}_2$ (SAINT-EVRE, J. 1854, 376). — $\text{YCl}_3 \cdot 3\text{HgCy}_2$ (AHLEN, B. 27, 365). — $\text{CeCl}_3 \cdot 3\text{HgCy}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$ (AHLEN). — $\text{ErCl}_3 \cdot 3\text{HgCy}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$ (AHLEN). — $\text{LaCl}_3 \cdot 3\text{HgCy}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$ (AHLEN). — $\text{DyCl}_3 \cdot 3\text{HgCy}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$ (AHLEN). — $\text{HgCy}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ (POGGIALE). — $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{HgCy}_2 + 5\text{H}_2\text{O}$ (NYLANDER). — $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 + 7\text{H}_2\text{O}$ (NYLANDER). — $\text{FeCl}_2 \cdot 2\text{HgCy}_2 + 3\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ (DEXTER). — $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{HgCy}_2$ (NYLANDER). — $2\text{CoCl}_2 \cdot \text{HgCy}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ (POGGIALE). — $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{HgCy}_2 + 7\text{H}_2\text{O}$ (DEXTER). — $\text{O}_2 \cdot 2\text{HgCy}_2 + 7\text{H}_2\text{O}$ (NYLANDER). — $\text{NiCl}_2 \cdot \text{HgCy}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ (POGGIALE). — $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{HgCy}_2$ (DEXTER). — $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{HgCy}_2 + 7\text{H}_2\text{O}$ (NYLANDER). — $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{HgCy}_2 + 5\text{H}_2\text{O}$ (DEXTER). — $\text{AgNO}_3 \cdot 2\text{HgCy}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ (WÖHLER, P. 1, 231). Krystallisirt rhombisch (HAHN, J. 272). — $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{HgCy}_2$ (DARBY, A. 65, 210).

Indium. Cyanindium-Cyankalium verliert beim Verdampfen alles Indiumhydrat (MEYER J. 1868, 244).

Cyantitan. Nur in Verbindung mit Stickstofftitan bekannt.

Cyanstickstofftitan $\text{CN}_4\text{Ti}_2 = \text{CN} \cdot \text{Ti} \cdot \text{Ti}(\text{TiN})_3$. *Bildung.* Beim Schmelzen von Titansäure mit gelbem Blutlaugensalz (WÖHLER, A. 73, 34); beim Schmelzen von KCy im Titanchloriddampf; beim Erhitzen eines Gemenges von Titansäure und Kohle im Stickstoffstrome, bei Platinschmelzhitze (WÖHLER, DEVILLE, A. 103, 230). — Beim Schmelzen titanhaltiger Eisenerze im Hochofen. — Kupferfarbene Würfel oder Oktaeder. Spec. Gew. = 5,28 (WOLLASTON). Zerfällt beim Glühen im Chlorgase in Chlorcyan und Chlortitan. Verbrennt heftig beim Erhitzen mit HgO , CuO , PbO oder KClO_3 , wird aber von Salpetersäure nicht oxydirt. Beim Glühen im Wasserdampfe entstehen Titansäure, Wasserstoff, NH_3 und HCy . Wird leicht oxydirt durch Schmelzen mit KHSO_4 . Im Cyanstickstofftitan kann die Gruppe (TiN) als dem Cyan (CN) analog betrachtet werden.

Cyanthallium. Cynür TlCN . *Darstellung.* Man versetzt Thalliumoxydallium mit überschüssiger Blausäure und fällt die Lösung mit Alkohol und Aether (FRONMÜLLER, B. 6, 1178). — Bildet gefällt ein amorphes, nach Blausäure riechendes Pulver. 100 Thle. Wasser von $28,5^\circ$ lösen 16,8 Thle.; scheidet sich aus der heißen, conc., wässrigen Lösung in Blättchen ab. Schmilzt beim Erhitzen unter Zersetzung und Abscheidung von Thallium. Sehr leicht zersetzbar: CO_2 in die wässrige Lösung geleitet, bildet Thalliumcarbonat. Verbindet sich leicht mit Schwefel.

Cyanürcyanid $\text{Ti}_2(\text{CN})_4 = \text{TiCN} \cdot \text{Ti}(\text{CN})_3$. *Bildung.* Beim Sättigen von Thalliumoxyd mit Blausäure (FRONMÜLLER, B. 11, 93). — Rhombische Tafeln. 100 Thle. Wasser von 0° lösen 9,7 Thle.; bei 12° 15,3 Thle.; bei 30° 27,3 Thle. Reagirt neutral. Schmilzt unter stürmischer Entwicklung von Cyan, bei $125-130^\circ$. Wird von verdünnten Säuren leicht zersetzt. Setzt sich mit KJ in Jodthallium und Jodecyan um: $\text{Ti}_2(\text{CN})_4 + 3\text{KJ} = 3\text{KCN} + 2\text{TiJ} + \text{JCN}$. — Kalilauge und HgO fällen Thalliumoxyd, während Thalliumoxyd gelöst bleibt. Mit H_2S entstehen Schwefel- und Rhodanthallium: $2\text{Ti}_2(\text{CN})_4 + 3\text{H}_2\text{S} = \text{Ti}_2\text{S} + 2\text{Ti}(\text{CNS}) + 6\text{HCN}$. — Bildet keine Doppelcyanide: $\text{Ti}_2(\text{CN})_4 + 4\text{AgNO}_3 = \text{Ti}(\text{NO}_3)_2 + \text{Ti}(\text{NO}_3)_3 + 4\text{AgCN}$; — $\text{Ti}_2\text{O}_3 + 2\text{AgCN} + 6\text{HCN} = 2\text{AgCN} \cdot \text{TiCN} + (\text{CN})_2 + 3\text{H}_2\text{O}$.

$\text{Zn}(\text{CN})_2 \cdot 2\text{TiCN}$. 100 Thle. Wasser von 0° lösen 8,7 Thle.; bei 14° 15,2 Thle.; bei $29,6^\circ$ 29,6 Thle. (FRONMÜLLER, B. 11, 92). — $\text{Hg}(\text{CN})_2 \cdot 2\text{TiCN}$. 100 Thle. Wasser von 1° lösen 7,9 Thle.; bei 10° 10,3 Thle. (FRONMÜLLER). — $\text{AgCN} \cdot \text{TiCN}$. 100 Thle. Wasser von 0° lösen 4,7 Thle.; bei 16° 7,4 Thle. (FRONMÜLLER).

Cyanblei $\text{Pb}(\text{CN})_2 \cdot 2\text{PbO}$. *Bildung.* Beim Fällern von Blausäure mit Bleiessig und Ammoniak (ERLENMEYER, A. 72, 265, vergl. KUGLER, A. 66, 63). — Verändert sich in der Luft.

Cyanniob. Beim Erhitzen eines Gemenges von Niobsäure, Soda und Kohle bei Nickelschmelzhitze entstehen violettgraue Krystallnadeln. Bei Weißgluthhitze erhält man eine olivenfarbene Krystallmasse. Diese Körper sind Gemenge von Kohlenstoffniob und Stickstoffniob, etwa den Formeln $\text{CNb} \cdot \frac{1}{6}\text{NNb}$; $\text{CNb} \cdot \frac{2}{3}\text{NNb}$; $\text{CN} \cdot \frac{4}{3}\text{NNb}$ entsprechend (JOLY, Bl. 25, 506). Beim Erhitzen im Chlorstrome liefern diese Körper Chlor, wenig C_2Cl_6 und hinterlassen Kohle. Beim Erhitzen mit CuO oder PbO erglühen sie.

Cyanchrom. Das freie Cyanchrom ist nicht bekannt, sondern nur dessen Doppelcyanüre. Das Kaliumdoppelsalz entspricht dem rothen Blutlaugensalz, ist aber weniger beständig. — Durch Zerlegen desselben mit Weinsäure oder durch Behandeln des Kalium- und Silberdoppelcyanürs mit H_2S beobachtete KAISER sofortige Abscheidung von Chromsäure; die Lösung hinterliess beim Verdunsten einen rothgelben, in Wasser unlöslichen Körper $\text{Cr}(\text{CN})_3 \cdot 2\text{HCN} (?)$.

$3(\text{NH}_4\text{CN}) \cdot \text{Cr}(\text{CN})_3$. *Bildung.* Aus dem basischen Bleisalz und Ammoniumcarbonat (KAISER, A. Spl. 3, 170). — $3\text{KCN} \cdot \text{Cr}(\text{CN})_3$. *Darstellung.* In eine fast kochende Lösung von 60 g reinem KCN trägt man allmählich 50 g Chromalaun ein, erhitzt eine Stunde unter Zusatz von Wasser, so dass zuletzt das Gesamtgewicht 300 g beträgt. Nach dem Erkalten giebt man 30 g Alkohol (von $80\frac{0}{10}$) hinzu und verdunstet das Filtrat zur Krystallisation. Die Verbindung wird wiederholt aus Wasser umkrystallisirt (KAISER, A. Spl. 3, 163). STRIDSBERG (J. 1864, 304) digerirt 1 Stunde lang eine heisse Auflösung von KCN mit überschüssigem Kaliumchromchlorid. Beim Erkalten krystallisirt das Chromdoppelsalz.

Hellgelbe, monokline Krystalle. 100 Thle. kaltes Wasser lösen 30,9 Thle. Salz; unlöslich in absolutem Alkohol (K.). Wird beim Erhitzen mit verd. Salzsäure leicht und vollständig zersetzt.

$3\text{PbCy}_2 \cdot 2\text{CrCy}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$. *Bildung.* Durch Fällern des Kaliumsalzes mit Bleizinn und NH_3 (K.). — $(\text{CrCy}_3 \cdot 5\text{NH}_3) \cdot \text{CrCy}_3 + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ (CHRISTENSEN, J. pr. [2] 23, 52). — $(\text{CoCy}_2 \cdot 4\text{NH}_3) \cdot \text{CrCy}_3 + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ (CHRISTENSEN). — $3\text{CuCy}_2 \cdot 2\text{CrCy}_3$ (K.). — $3\text{AgCy} \cdot \text{CrCy}_3$ (K.). Intensiv gelber Niederschlag.

Mangan. $\text{NH}_4\text{Cy.MnCy}_2$. *Bildung.* Beim Fällen von NH_4CN mit Manganox, FITTIG, A. 145, 170). — Grünlicher Niederschlag, löslich in NH_4CN . Ausg. wird, beim Verdunsten oder durch Zusatz von Alkohol, wieder dieselbe $\text{NH}_4\text{Cy.MnCy}_2$ abgewchieden. — $4\text{NaCy.MnCy}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$. Amethystrothe Spiesse. m Kochen mit Wasser in $\text{Mn}(\text{HO})_2$, und das Salz 3NaCy.MnCy_2 . Letzteres mit $2\text{H}_2\text{O}$ in rothen Prismen oder mit $4\text{H}_2\text{O}$ in fast schwarzen Oktaedern (FITTIG, $4\text{KCy.MnCy}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$). *Darstellung.* Man legt in eine conc. Lösung von Manganacetat KCy und setzt von Zeit zu Zeit einige Tropfen Wasser hinzu (FITTIG, EATON). — quadratische Tafeln. Verliert alles Krystallwasser über Schwefelsäure. Leicht wasser; die Lösung trübt sich bald und scheidet einen grünen Niederschlag ab, der auch entsteht, wenn man Manganacetatlösung mit KCy versetzt. In KCy r grüne Niederschlag leicht auf, und aus der Lösung wird durch Alkohol das MnCy_2 gefällt. — Jod scheidet aus der Lösung von 4KCy.MnCy_2 , schon in alles Mangan als unlösliches, dunkelbraunes Oxyd aus (Unterschied und es Mangans vom Eisen. BEILSTEIN, JAWEIN, B. 12, 1528). — Beim Kochen manganecyanür 4KCy.MnCy_2 mit Wasser tritt Spaltung in Manganoxhydroxydhydrat m manganecyanid 3KCy.MnCy_2 ein. Letzteres Salz bildet braunrothe Kryst isomorph mit rothem Blutlaugensalz (RAMMELSBERG, P. 42, 117; HANDL, 6). Scheidet bei längerem Kochen mit Wasser alles Mangan als $\text{Mn}(\text{OH})_2$, — $2\text{CaCy}_2.\text{MnCy}_2$; — $3\text{CaCy}_2.2\text{MnCy}_2$ (F., E.). — $2\text{BaCy}_2.\text{MnCy}_2$; — 3BaCy_2 , E.).

Eisen. Die einfachen Cyanüre FeCy_2 und FeCy_3 sind nicht bekannt. Der g, welchen KCy in einer Eisenvitriollösung bewirkt, ist kaliumhaltig (FRESSENIUS, 1); er entspricht ungefähr der Formel KFe_2Cy_3 (STÄDELER, A. 151, 1). Ausflösung wird durch KCN Eisenoxhydroxydhydrat gefüllt (FRESSENIUS, HAUDELEN, A. Die Doppelcyanüre des Eisens sind sehr beständig. Nur die Alkalidoppelcyanüre in Wasser löslich, alle anderen sind darin unlöslich. Das Eisen bildet 2 Reihen cyanüren, welche dem Eisenoxhydroxyd und Eisenoxhydroxyd entsprechen, also FeCy_2 oder alten. In den Alkalidoppelcyanüren wird das Eisen weder durch Alkalien noch isulfide gefällt. Nichtsdestoweniger zeigen beide Reihen von Salzen das Verhalten ehenden Eisensalze. So wird gelbes Blutlaugensalz 4KCy.FeCy_2 durch Salpeter- r u. s. w. oxydirt, ganz wie alle anderen Eisenoxhydroxydsalze, und geht in rothes FeCy_3 über. Umgekehrt wirken Reduktionsmittel (H_2S , H , HJ) auf rothes ie auf Eisenoxhydroxydsalze; $3\text{KCy.FeCy}_3 + \text{KJ} = 4\text{KCy.FeCy}_2 + \text{J}$. — Conc. Salz- det aus gelbem Blutlaugensalz Ferrocyannwasserstoffsäure 4HCy.FeCy_2 , aus en mit verd. Salz- oder Schwefelsäure wird nur ein Theil des Cyans als Blau- reiheit gesetzt. Die Niederschläge, welche die Alkalidoppelcyanüre in der Metalle bewirken, sind unlöslich in Wasser und meist charakteristisch gefärbt daher als ausgezeichnetes Erkennungsmittel vieler Metalle. Dieselben reissen festes Alkali mit nieder, sind daher von schwankender Zusammensetzung und halb nicht in der quantitativen Analyse verwerthet werden. Nur durch Fällen Ferrocyannwasserstoff können alkalifreie Niederschläge erhalten werden. Dabei ch ferner zu berücksichtigen, dass die anzuwendenden Reagenzien Reduktionen ationen bewirken können. Versetzt man z. B. überschüssiges gelbes Blut- mit Eisenoxhydroxydlösung, so geht es allmählich vollständig in rothes Salz über. $3 + \text{FeCl}_2 = 3\text{KCy.FeCy}_2 + \text{KCl} + \text{FeCl}_2$ (SKRAUP, A. 186, 380). Bei allen der Alkalidoppelcyanüre erfolgen die Umsetzungen nur innerhalb des Alkali- behandelt man die unlöslichen Niederschläge, welche durch die Alkalidoppel- zeugt werden (Berlinerblau...) mit Kali oder Natron, so wird das an Cyaneisen Metallecyanür zerlegt: es resultirt ein Alkalidoppelcyanür, und ein Metalloxyd iiheit gesetzt. $4\text{KCy.FeCy}_2 + \text{CuSO}_4 = 2\text{CuCy}_2.\text{FeCy}_2 + 2\text{K}_2\text{SO}_4$ und $2\text{CuCy}_2.\text{KHO} = 4\text{KCy.FeCy}_2 + 2\text{Cu}(\text{OH})_2$. Verhalten der Eisendoppelcyanüre in der (RAMMELSBERG, J. 1847 48, 486.

Verbindungen des Eisencyanüres $\text{Fe}(\text{CN})_2$. Eisenblausäure, Ferrocyann- säure $4\text{HCN.Fe}(\text{CN})_2$. *Darstellung.* Man versetzt eine kalt gesättigte Lösung Blutlaugensalz mit dem gleichen Volum rauchender Salzsäure in kleinen Portionen, schen Niederschlag in Alkohol und überschichtet die Lösung mit Aether (LIEBIG, 1). — Blättchen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Zerfällt beim Kochen allmählich in Blausäure und eine farblose Verbindung HCy.FeCy_2 (?). Färbt Luft grün und dann blau, dabei in Berlinerblau übergehend; schneller erfolgt rrgung in wässriger (BERZELIUS) oder alkoholischer Lösung (REIMANN, CARUS, 1). $7(4\text{HCy.FeCy}_2) + \text{O}_2 = 24\text{HCy} + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{FeCy}_2.3\text{FeCy}_2$. — Kräftige vier- säure. Bildet mit Nitrilbasen schwer lösliche saure Salze (Trennung der

Nitrilbasen von den Aminbasen) (E. FISCHER, A. 190, 185). Bildungswärme von 4HCy BERTHELOT, J. 1874, 113.

$4\text{NH}_4\text{Cy.FeCy}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$. *Darstellung*. Aus Eisenblausäure und NH_3 (BERZELIUS, A. 10, 129). Isomorph mit gelbem Blutlaugensalz (BUNSEN, Berz. Jahresb. 16, 129). Entwickelt beim mit Wasser NH_4CN . — $4(\text{NH}_4\text{Cy}).\text{FeCy}_2.2\text{NH}_4\text{Cl} + 3\text{H}_2\text{O}$ (BUNSEN). — $(\text{NH}_4\text{Cy})_2 + 2\text{NH}_4\text{Br}$ (BUNSEN, HIMLY, A. 20, 159). — $[\text{N}(\text{CH}_3)_4.\text{CN}]_4.\text{FeCy}_2 + 10\text{H}_2\text{O}$ und - (BARTH, J. 1876, 310). — $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]_4.4\text{HCy.FeCy}_2$ Blättchen (FISCHER, A. 190, 185). — $4\text{LiCy.FeCy}_2 + 9\text{H}_2\text{O}$ (WYRUBOW, A. ch. [4] 16, 291). — $(2\text{LiCy}.2\text{NH}_4\text{CN}).\text{FeCy}_2$ (WYRUBOW, A. ch. [4] 21, 276). — $4\text{NaCy.FeCy}_2 + 12\text{H}_2\text{O}$. Monokline Krystalle (P. 36, 413). Weniger löslich als das Kaliumsalz; krystallisirt sehr leicht (WYRUBOW, A. ch. [4] 21, 276). Wird die siedende wässrige Lösung mit Alkohol bis zur Trübung versetzt, so krystallisirt es in farblosen Nadeln mit $9\text{H}_2\text{O}$ (WEITH, A. 147, 329).

$4\text{KCy.FeCy}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ (Gelbes Blutlaugensalz). *Bildung*. Beim Verreiben eines Eisenoxydulsalzes, selbst von frischgefälltem Schwefeleisen (LIEBIG, A. 38, 20) bei Gegenwart von Kali — FRESENIUS, HAIDLEN, A. 43, 133) mit überschüssigem Kalium; beim Lösen von Eisen in Cyankaliumlösung (GEIGER, A. 1, 60). Beim Lösen von Berlinerblau mit Kalilauge. — *Darstellung*. Wird im Großen bereitet durch Zerschmelzen von thierischen Stoffen und Abfällen mit Potasche und Eisen in eisernen Gefäßen. Die Masse wird mit Wasser ausgelaugt und die ausgeschiedenen Krystalle umkrystallisiert.

Weil Blutlaugensalz sich in der Hitze zersetzt, ist nicht wohl anzunehmen, dass die Schmelze fertiges Blutlaugensalz enthält (LIEBIG, A. 38, 20; REIMANN, J. 1857, 625). Dasselbe bildet sich offenbar erst beim Lösen aus dem KCN und dem Eisen (FeS u. s. w.).

Fabrikation und Ausbeute: HABICH, J. 1856, 794; BRUNNQUELL, J. 1856, 794; KARMRODT, J. 1857, 625; NÖLLNER, A. 108, 8 und besonders: R. HOFFMANN, A. 108, 8.

Reinigung. Enthält das käufliche Salz Kaliumsulfat, so löst man es in Wasser und versetzt mit Bleiacetat oder mit Baryumacetat und versetzt das Filtrat vom PbSO_4 (resp. vom BaSO_4) mit Alkohol.

Citronengelbe, tetragonale Krystalle (BUNSEN). Krystallisirt monoklin (WYRUBOW, A. ch. [4] 16, 294). Spec. Gew. = 1,833 (THOMSON); 1,860 (SCHIFF, A. 113, 199). (BUIGNET, J. 1861, 15). Eine bei 15° gesättigte wässrige Lösung hat ein spec. Gew. = 1,14409 (bei 15°) und hält im Liter 258,775 g Salz (MICHEL, KRAFFT, J. 1857, 625). Unlöslich in Alkohol.

Spec. Gew. der wässrigen Lösung (bei 15°) (SCHIFF, A. 113, 199).

| % | Spec. Gew. | % | Spec. Gew. |
|------|------------|------|------------|
| 19,1 | 1,1211 | 6,4 | 1,0380 |
| 12,8 | 1,0786 | 4,25 | 1,0243 |
| 8,5 | 1,0512 | 2,12 | 1,0121. |

Geht bei der Elektrolyse zunächst in rothes Blutlaugensalz über und zerfällt in Berlinerblau, KC_2 , Cyan und gelbes Blutlaugensalz (SCHLAGDENHAUFFEN, A. 138, 142; vrgl. SMEE; SCHÖNBEIN, J. pr. 30, 145). — Hinterlässt beim Glühen ein Pulver von KC_2 und Kohleneisen (BERZELIUS). $4\text{KCN.Fe(CN)}_2 = 4\text{KCN} + \text{FeC}_2 + \text{N}_2$ (TERREIL, J. 1876, 310) wird beim Glühen von Blutlaugensalz nur sehr wenig Eisen gebildet, sondern die schwarze Masse hält wesentlich Eisen, Eisenoxydul und Kohle. — Beim Schmelzen von Blutlaugensalz mit Potasche entsteht kaliumcyanid Cyankalium. — Oxydationsmittel: Chlor, Brom, KMnO_4 , H_2O_2 (BRODIE, P. 1, 138, 142); führen gelbes Blutlaugensalz in rothes über. — Jod wirkt mit gelbem Salz eine unbeständige Verbindung. — Salpetersäure erzeugt in der Lösung zunächst rothes Salz und dann Nitroprussidwasserstoffsäure. — Soll beim Kochen Salmiaklösung in Cyanammonium, KCl und Eisencyanid Fe(CN)_2 zerfallen (WYRUBOW, A. ch. [4] 16, 284). — Die Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure erfolgt nach der Gleichung: $2(4\text{KCy.FeCy}_2) + 3\text{H}_2\text{SO}_4 = 6\text{HCy} + 2(\text{KC}_2.\text{FeCy}_2) + 3\text{K}_2\text{SO}_4$ (WYRUBOW, 1855, 437; ASCHOFF, J. 1861, 338). Beim Erhitzen mit conc. H_2SO_4 entweicht HCN (FOWNES, A. 48, 38). — Beim Kochen mit Wasser und HgO geht alles Cyan als Hg(CN)_2 in Lösung, während Eisenoxydhydrat, neben Quecksilber, ausgeschieden wird (H. F. 1, 300). — Ueberschüssiges Blutlaugensalz, mit Eisenoxydlösung in Berührung, wird allmählich vollständig in rothes Salz über; die Umwandlung erfolgt bei Siedehitze (WILLIAMSON, A. 57, 239; SKRAUP, A. 186, 380). Gelbes Salz reducirt bei gewöhnlicher Temperatur rasch Eisenoxydhydrat zu Eisenoxyduloxyd und geht in rothes Salz über; freies Alkali verhindert die Reaktion (SKRAUP). — Bildungswärme des gelben Blutlaugensalzes: BERTHELOT, J. 1874, 114.

Volumetrische Bestimmung des gelben Blutlaugensalzes. Man

10–300 ccm Wasser, säuert mit HCl (besser mit 1 g H₂SO₄ — GINTL, Z. 1867, 10) und versetzt mit (auf Blutlaugensalz gestellter) Chamäleonlösung bis zum Eintritt der Färbung (de HAËN, A. 90, 160). Da der Uebergang von Gelb in Roth nicht wahrzunehmen ist, so empfiehlt GINTL, der Lösung eine Spur eines Eisenoxydmetzen und mit KMnO₄ zu titriren, bis die blaugrüne Färbung in Roth übergeht. *Verbindungen des gelben Blutlaugensalzes*: zur Darstellung von Blausäure, Cyan, Cyanüren u. s. w. Da Cyanmetalle beim Erhitzen mit Nitraten oder Salpeterminen heftig detoniren, so ist das gelbe Salz in der Sprengtechnik empfohlen worden (Schiefspulver: 1 Thl. gelbes Blutlaugensalz, 2 Thle. KClO₃, 1 Thl. Rohrzucker — REINDEL, J. 1850); oder 28 Thle. gelbes Salz, 23 Thle. Zucker, 49 Thle. KClO₃. POHL, J. 1850).

Verbindungen des gelben Blutlaugensalzes. 4KCy.FeCy₂ + 2NaNO₃ + 2KNO₃ + 2KCy.FeCy₂ + 4KNO₃ (MARTIUS, Z. 1867, 319). — 4KCy.FeCy₂ + 3HgCy₂ + 3NE, A. 35, 357; LÖWE, J. 1857, 273).

Bildung. Aus 20 Thln. rothem Blutlaugensalz, 1 Thl. und überschüssigem Ammoniak (REINDEL, J. 1855, 438); — (2NH₄Cy.2KCy).FeCy₂.

Darstellung. Aus (2KCy.BaCy₂).FeCy₂ und Ammoniumsulfat (REINDEL, J. 1867, 9). — (2LiCy.2KCy).FeCy₂ + 3H₂O (WYRUBOW, A. ch. [4] 21, 274). — (NaCy.3KCy).FeCy₂, REINDEL, J. 1855, 439; Z. 1868, 93); — (2NaCy.2KCy).FeCy₂ + 8H₂O (REINDEL, 98); — (3NaCy.KCy).FeCy₂ + 9H₂O (REINDEL, Z. 1868, 601). Hält 12H₂O (WYRUBOW, 1862, 125; WYRUBOW, A. ch. [4] 16, 307). — 4RbCy.FeCy₂ + 2H₂O (PICCARD, J. 1862, 125; WYRUBOW, A. ch. [4] 16, 307). — 4CsCy.FeCy₂ + 4Be(OH)₂ + 7H₂O (ATTERBERG, J. 1873, 258; vrgl. TOCZYNSKI, Z. 1871, 163). — 2CaCy₂.FeCy₂ + 12H₂O (BERZELIUS). Triklone Krystalle; 1 Thl. löst 16 Thln. Wasser von 90° (WYRUBOW, A. ch. [4] 16, 301); — (CaCy₂.5NaCy).2FeCy₂, A. ch. [4] 21, 283. — 2SrCy₂.FeCy₂ + 15H₂O (BETTE, A. 22, 145). Krystallform: A. ch. [4] 16, 287; 21, 271. Krystallisirt auch mit 8H₂O (WYRUBOW); — (CaCy₂.SrCy₂).FeCy₂ + 10H₂O (WYRUBOW). — 2BaCy₂.FeCy₂ + 6H₂O (BERZELIUS). Löslich in etwa 1000 Thln. Wasser bei 100 Thln. Wasser bei 75° (WYRUBOW, A. ch. [4] 16, 291); — (2KCy.BaCy₂).FeCy₂ (BUNSEN). Hält 5H₂O (WYRUBOW, A. ch. [4] 21, 279). — 2ZnCy₂.FeCy₂ + 3H₂O (WYRUBOW). Hält 4H₂O (WYRUBOW, A. ch. [5] 8, 485); — 4KCy.FeCy₂ + 3(2ZnCy₂.FeCy₂) (WYRUBOW). — (CdCy₂.2KCy).FeCy₂ + H₂O (HERRMANN, A. 145, 237). WYRUBOW (8, 449) giebt die augenscheinlich unrichtige Formel 4KCy.FeCy₂ + 2CdCy₂.FeCy₂ + 11H₂O. — 2HgCy₂.FeCy₂ + 2NH₃ + H₂O (BUNSEN, P. 34, 139).

3FeCy₂ (TISSIER, J. 1857, 272). Hält 17H₂O (WYRUBOW, A. ch. [5] 18, 446). — (YtCy₂.3FeCy₂) + 2H₂O (CLÈVE, HOEGLUND, Bl. 18, 197). — (CeCy₂.KCy).FeCy₂ + 3H₂O (bei 100° 21, 535). Hält 4H₂O (WYRUBOW, A. ch. [5] 8, 451); — 4CeCy₂.3FeCy₂ + 30H₂O (WYRUBOW). — (ErCy₂.KCy).FeCy₂ + 4H₂O (CLÈVE, HOEGLUND, Bl. 18, 197). — 4TlCy.FeCy₂, Triklone Prismen. 100 Thle. Wasser lösen bei 18° 0,37 Thle. und bei 101° 3,93 Thle. (DESCLOIZEAUX, J. 1868, 253; vrgl. WYRUBOW, A. ch. [4] 16, 305).

(Cy₂)₂ + 25H₂O (WYRUBOW); — (K₂.Ti₂)(FeCy₂)₂ + 11H₂O (WYRUBOW); — 4KCy.FeCy₂ + 11 + 43H₂O (?) (WYRUBOW); — (K₂.3TiO)(FeCy₂)₂ + 23H₂O (ATTERBERG, Bl. 24, 357); — (FeCy₂)₂ + 110H₂O (?) (A.). — (LaCy₂.KCy).FeCy₂ + 4H₂O (CLÈVE, Bl. 21, 198). — 4FeCy₂ + 4H₂O (WYRUBOW, A. ch. [5] 8, 458); — Sn₂(FeCy₂)₂ + 15H₂O (?) (WYRUBOW); — Sn₂(FeCy₂)₂ + 25H₂O (?) (WYRUBOW); — 10SnCy₂.4KCy.11FeCy₂ + 230H₂O (?) (WYRUBOW, Bl. 24, 357). — 2PbCy₂.FeCy₂ + 3H₂O. Wird leicht rein und frei von Kalium (BERZELIUS).

2K₂FeCy₂ + 60H₂O (ATTERBERG, Bl. 24, 356); — (VdO₂.Cy₂.FeCy₂) + 11H₂O (ATTERBERG); — (K₂.VdO₂.FeCy₂)₂ (?) (WYRUBOW). — (5NbO.K₂FeCy₂) + 10H₂O (ATTERBERG); — (FeCy₂)₂ + 39H₂O (?) (WYRUBOW); — (Nb₂.K₂FeCy₂) + 67H₂O (?) (WYRUBOW). — (Cy₂)₂ + 25H₂O (ATTERBERG). — Bi₂(FeCy₂) + 5H₂O (?) (WYRUBOW); — Bi₂FeCy₂ + 1877, 282). — BiCy₂.KCy.FeCy₂ + 7H₂O (ATTERBERG). Hält 4H₂O (WYRUBOW). — 3FeCy₂ + 20H₂O (KAISER, A. Spl. 3, 169). — Mo₂FeCy₂ + 8H₂O und + 14H₂O (?) (WYRUBOW); — Mo₂(FeCy₂) + 20H₂O (WYRUBOW); — 4KCy.FeCy₂ + Mo₂(FeCy₂) + 40H₂O (?) (WYRUBOW); — K₂FeCy₂ + 2MoO₃ + 20H₂O (ATTERBERG); — (Mo₂.K₂FeCy₂) + 2MoO₃ + 12H₂O (WYRUBOW); — (KCy.KCy).FeCy₂ + 4H₂O (CLÈVE, Bl. 21, 248). Hält 2H₂O (WYRUBOW). — (KW₂.7H₂O) (WYRUBOW); — (K₂.W₂)(FeCy₂) + 20H₂O (WYRUBOW, vrgl. ATTERBERG, Bl. 24, 355). — + 10H₂O (WYRUBOW); — 4KCy.FeCy₂ + 3U₂(FeCy₂) + 12H₂O (WYRUBOW); — (K₂.3U₂)(FeCy₂)₂ + 6H₂O (ATTERBERG); — (K₂.5U₂)(FeCy₂)₂ + 12H₂O (A.).

2FeCy₂ + 7H₂O (WYRUBOW); — 4KCy.FeCy₂ + 5(2MnCy₂.FeCy₂) + 4H₂O (WYRUBOW); — 4KCy.FeCy₂ + 7H₂O (WYRUBOW); — Co₂FeCy₂ + 22H₂O (WYRUBOW); — 2CoCy₂.FeCy₂ + 8NH₃ + 8H₂O (CURDA, Z. 1869, 369); — 2CoCy₂.FeCy₂ + 12NH₃ + 9H₂O (CURDA); — (2KCy.CoCy₂).

FeCy_2 (W.); — $\text{K}_5\text{Co}_5(\text{FeCy}_8)_4 + 14\text{H}_2\text{O}$ (W.). — $10\text{NH}_3\cdot\text{Co}_2(\text{NO}_2)_2\text{Cy}_4\cdot\text{FeCy}_2 + 7\text{H}_2\text{O}$ GENTH, A. 104, 314). Hält $6\text{H}_2\text{O}$ (BRAUN, A. 132, 47). — $2\text{NiCy}_2\cdot\text{FeCy}_2 + 14\text{H}_2\text{O}$ $11\text{H}_2\text{O}$ (WYRUBOW). — $2\text{NiCy}_2\cdot\text{FeCy}_2 + 10\text{NH}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$ (REYNOSO, J. 1850, 358). — $\text{FeCy}_2 + 4\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ (REYNOSO); — $2\text{NiCy}_2\cdot\text{FeCy}_2 + 2\text{NH}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$ und $+ 9\text{H}_2\text{O}$ J. 1868, 305); — $2\text{NiCy}_2\cdot\text{FeCy}_2 + 8\text{NH}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$ (G.); — $2\text{NiCy}_2\cdot\text{FeCy}_2 + 12\text{NH}_3 + 9\text{H}_2\text{O}$ — $(\text{NiCy}_2\cdot 2\text{KCy})\cdot\text{FeCy}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ (WYRUBOW); — $\text{Ni}_4(\text{FeCy}_8)_7 + 47\text{H}_2\text{O}$ (W.); — $4\text{KCy}\cdot\text{Fe}(\text{Ni}_6\text{K}_2)(\text{FeCy}_8)_3 + 13\text{H}_2\text{O}$ (W.).

$2\text{OsCy}_2\cdot\text{FeCy}_2$ (MARTIUS, A. 117, 368). — $2\text{CuCy}_2\cdot\text{FeCy}_2 + 7\text{H}_2\text{O}$. Wird nur aus 4HC und CuSO_4 alkalifrei erhalten (RAMMELSBURG, J. 1847/48, 478). Hält $10\text{H}_2\text{O}$ (WYRUBOW ch. [5] 8, 453); — $\text{Cu}\cdot\text{FeH}_4\text{O}_4(\text{CN})_4$ (BONG, Bl. 23, 231); — $2\text{CuCy}_2\cdot\text{FeCy}_2 + 4\text{NH}_3$ (BUNSEN, P. 34, 134; MONTHIERS, J. 1847/48, 478); — $2\text{CuCy}_2\cdot\text{FeCy}_2 + 8\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ (MONTHIERS); — $(2\text{NH}_4\text{Cy}\cdot\text{CuCy}_2)\cdot\text{FeCy}_2$ (SCHULZ, J. 1856, 437); — $2\text{NaCy}\cdot\text{CuCy}_2\cdot\text{FeCy}_2$ (SCHULZ); — $\text{Cu}_2\text{Cy}_2\cdot\text{FeCy}_2$ (SCHULZ). — $(2\text{KCy}\cdot\text{CuCy}_2)\cdot\text{FeCy}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (SCHULZ, WYRUBOW); — $(2\text{KCy}_2\cdot\text{FeCy}_2)_2 + 12\text{H}_2\text{O}$ (REINDEL, Z. 1868, 601; vrgl. RAMMELSBURG); — $2\text{KCy}\cdot\text{Cu}_2\text{Cy}_2\cdot\text{FeCy}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (SCHULZ); — $(3\text{KCy}\cdot\text{Cu}_2\text{Cy}_2)\cdot\text{FeCy}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ (BOLLEY, A. 106, 228), hält $5\text{H}_2\text{O}$ (WONFOR, Z. 1868, 233), hält $6\text{H}_2\text{O}$ (WYRUBOW); — $4\text{AgCy}\cdot\text{FeCy}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (WYRUBOW); — $4\text{AgCy}\cdot\text{FeCy}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (W.) hält $6\text{H}_2\text{O}$ (GINTL, J. 1869, 322). — Verhalten von Ferrocyan Silber Ammoniak: WEITH, Z. 1869, 381.

Ferrocyanäthyl — s. S. 222.

Verbindungen des Eisencyanids FeCy_2 . **Ferridcyanwasserstoff** $3\text{HCy}\cdot\text{FeCy}_2$. *Darstellung.* Aus Bleieisencyanid und Schwefelsäure (GMELIN). — Man eine kalt gesättigte, wässrige Lösung von rothem Blutlaugensalz mit 2—3 Vol. rauchende Säure (SCHAFARIK, J. 1863, 308). — Braungrüne, dünne, glänzende Nadeln. Leicht in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Färbt sich beim Aufbewahren, nach wässriger Lösung, bläulich und scheidet einen blauen Niederschlag ab (SCH.).

$3\text{NH}_4\text{Cy}\cdot\text{FeCy}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ (BETTE, A. 23, 120). — $3[\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{Cy}]\cdot\text{FeCy}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ (HEIMER, B. 12, 408); — $3[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Cy}]\cdot\text{FeCy}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ (BERNHEDMER). — $3\text{NaCy}\cdot\text{FeCy}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ (BETTE). —

$3\text{KCy}\cdot\text{FeCy}_2$ (Roths Blutlaugensalz). *Bildung.* Beim Einleiten von Cl in eine Lösung von gelbem Blutlaugensalz (GMELIN), oder überhaupt bei der Oxydation von gelbem Blutlaugensalz mit Brom, MnKO_4 , ...; beim Kochen von gelbem Blutlaugensalz mit Kali und Bleisuperoxyd (BÖTTGER, J. 1859, 276). — Beim Kochen von oxydhydrat mit Cyankalium entsteht gelbes Blutlaugensalz (WISLICENUS, A. 147, aber bei überschüssigem $\text{Fe}(\text{OH})_3$ rothes Salz (SKRAUP, A. 189, 376). — *Darstellung.* Man leitet in die wässrige Lösung von gelbem Blutlaugensalz so lange Chlor, bis dieselbe Eisenoxysalzen keinen Niederschlag mehr giebt (GMELIN). — Statt Chlor wendet man mässiger Brom an (REICHARDT, J. 1870, 402).

Dunkelrothe Krystalle des rhombischen Systems (SCHABUS, J. 1850, 359; H. J. 1859, 276). Optische Eigenschaften der Krystalle: SCHABUS, J. 1850, 165; B. J. 1851, 173. — Spec. Gew. = 1,8004 (SCHABUS); 1,845 (WALLACE, J. 1854, 378); (SCHIFF, A. 113, 199); 1,817 (BUGNET, J. 1861, 15). — 1 Thl. löst sich in 3,03 Wasser bei $4,4^\circ$; in 2,73 Thln. bei 10° ; in 2,54 Thln. bei $15,6^\circ$; in 1,70 Thln. bei 100° ; in 1,29 Thln. bei $104,4^\circ$ (WALLACE, J. 1854, 378). — Einfluss des Druckes auf die Löslichkeit: SORBY, J. 1863, 96.

Die wässrige Lösung zersetzt sich am Lichte unter Bildung von gelbem Fe_2O_3 . Unlöslich in absolutem Alkohol.

Spec. Gew. der wässrigen Lösung bei 13° (SCHIFF, A. 113, 199).

| % Gehalt | Spec. Gew. | % Gehalt | Spec. Gew. |
|----------|------------|----------|------------|
| 3,06 | 1,0158 | 12,2 | 1,0668 |
| 6,1 | 1,0320 | 18,33 | 1,1026 |
| 9,2 | 1,0492 | 27,5 | 1,1630 |

Gelbes Blutlaugensalz wird von Wasserstoffsuperoxyd in rothes Salz übergeführt. Rothes Salz wird aber durch H_2O_2 zu gelbem Salz reducirt (WELTZIEN, A. 136, 16). Beim Einleiten von Chlor in rothes Salz scheidet sich Berliner Grün $3\text{FeCy}_2\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ab. — Beim Einleiten von NO , entsteht Nitroprussidwasserstoff (BUNGE, Z. 1866, 8). Beim Kochen mit Wasser und Quecksilberoxyd wird alles Cyan als HgCy_2 erhalten. Rothes Blutlaugensalz ist, bei Gegenwart von Alkalien, ein kräftiges Oxydationsmittel. Beim Kochen mit Ammoniak entwickelt es Stickstoff (MONTHIERS, J. 1847/48, 479). — Eine mit KHO versetzte Lösung von rothem Salz führt Bleioxyd in Bleisuperoxyd, Chromoxyd in Chromsäure u. s. w. (BOUDAULT, J. pr. 36, 23; — WALLACE, J. 1854, 378).

- Durch Reduktionsmittel (H_2S — WILLIAMSON, *J.* 57, 237; alkalische Alkalisulfide — RECHING, *J.* 1853, 682; KJ — LENSSEN, *J.* 91, 240; SnCl_2 . . .) wird rothes Blutlaugensalz in gelbes umgewandelt. Unterschweifligsaures Natrium reducirt in der Kälte das rothe Salz zu gelbem, unter Abscheidung von Schwefel (DIEHL, *J.* 1860, 70). Beim Kochen mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ entstehen daneben Schwefeleisen und Rhodankalium (LÖWE, *J.* 1857, 73). — Frisch gefälltes Silber, in eine conc. wässrige Lösung von rothem Salz gebracht, bewirkt Reduktion: $4(3\text{KCy.FeCy}_3) + \text{Ag}_4 = 4\text{AgCy.FeCy}_3 + 3(4\text{KCy.FeCy}_3)$ (EDER, *J. pr.* [2] 16, 211). — Von Eisenoxydullösungen wird rothes Blutlaugensalz bei Siedehitze rasch zu gelbem Salz reducirt (WILLIAMSON, *J.* 57, 237). In der Kälte erfolgt keine Reduktion (SKRAUP, *J.* 186, 380). Bei Gegenwart freien Alkalis wird das rothe Salz von Eisenoxydulhydrat rasch zu gelbem Salz reducirt (SKRAUP).

Quantitative Bestimmung des rothen Blutlaugensalzes. Man versetzt die Lösung des Salzes mit Jodkalium und fügt conc. Salzsäure hinzu, so lange noch eine bunte Färbung eintritt. Das ausgeschiedene Jod wird durch (titrirte) schweflige Säure und Jod bestimmt (LENSSEN, *J.* 91, 240). — Modifikation des Verfahrens von MOHR: *J.* 105, 62.

Verbindungen des rothen Blutlaugensalzes. $3\text{KCy.FeCy}_3 + \text{KJ}$. *Bildung.* Beim Auflösen von Jod in gelbem Blutlaugensalz (PREUSS, *J.* 29, 323; MOHR, *J.* 105, 58; BLUMBRAND, *J. pr.* [2] 3, 207). Sehr unbeständig. — $(2\text{NH}_4\text{Cy.KCy.FeCy}_3)$ (SCHALLER, *J.* 1864, 102; — $(2\text{NaCy.KCy.FeCy}_3)$ (REINDEL, *J.* 1867, 371; 1869, 320; — NaCy.2KCy.FeCy_3 (WYRUBOW, *M.* 12, 98); — $(3\text{NaCy.3KCy.2FeCy}_3)$. Krystallisirt auch mit $3\text{H}_2\text{O}$ (LAURENT, *J.* 1849, 291). — $3\text{MgCy}_2.2\text{FeCy}_3$ (BETTE, *J.* 23, 124); — $\text{KCy.MgCy}_2.\text{FeCy}_3$ (REINDEL, *J.* 1868, 103). — $3\text{CaCy}_2.2\text{FeCy}_3$ (BETTE); — $\text{KCy.CaCy}_2.\text{FeCy}_3$ (MOSANDER, *P.* 25, 391). — $3\text{BaCy}_2.2\text{FeCy}_3 + 20\text{H}_2\text{O}$ (SCHULER, *J.* 1878, 330); — $\text{KCy.BaCy}_2.\text{FeCy}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ (BETTE, *J.* 23, 128); — $\text{CdCy}_2.2\text{FeCy}_3 + 6\text{NH}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ (WYRUBOW, *J. ch.* 5, 10, 113; — $3\text{CdCy}_2.2\text{FeCy}_3 + 4\text{NH}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ (WYRUBOW); — $\text{CeCy}_3.\text{FeCy}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$ (JOLIS, *M.* 21, 535). — $3\text{PbCy}_2.2\text{FeCy}_3 + 16\text{H}_2\text{O}$ (GENTL, *J.* 1869, 323). Monokline Krystalle. Hält $4\text{H}_2\text{O}$. SCHULER, *J.* 1878, 330. Wird in harter Lösung von fein vertheiltem Silber reducirt: $2(3\text{PbCy}_2.2\text{FeCy}_3) + 4\text{Ag} = 4\text{AgCy.FeCy}_3 + 3(2\text{PbCy}_2.\text{FeCy}_3)$ (EDER, *J. pr.* [2] 16, 211); — $3\text{PbCy}_2.2\text{FeCy}_3 + 3\text{PbOH} + 11\text{H}_2\text{O} = 3\text{PbCy}_2.2\text{FeCy}_3.\text{PbNO}_3 + 12\text{H}_2\text{O}$. — $(\text{NH}_4\text{Cy.PbCy}_2.\text{FeCy}_3 + 2\text{H}_2\text{O})$ (SCHULER); $(\text{Cy.PbCy}_2.\text{FeCy}_3 + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O})$ (WYRUBOW, *J. ch.* 5, 10, 109). Hält $2\text{H}_2\text{O}$ (SCHULER). $(\text{FeCy}_3)_2$ (MUIR, *J.* 1877, 282). — $3\text{CrCy}_2.2\text{FeCy}_3$ (STRIDBERG, *J.* 1864, 304; — $\text{CrCy}_2.2\text{H}_2\text{FeCy}_3 + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ (CHRISTENSEN, *J. pr.* 2, 23, 49). — $3\text{CoCy}_2.2\text{FeCy}_3 + 4\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ (BRAUN, *J.* 125, 163); — $(\text{CoCy}_3.5\text{NH}_3.\text{FeCy}_3 + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O})$ (GIBBS, GENTL, *J.* 1857, 2; CHRISTENSEN); — $(\text{CoCy}_3.6\text{NH}_3.\text{FeCy}_3 + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O})$ (GIBBS, GENTL). Ist wasserfrei (BRAUN, 125, 182). — $2(3\text{AgCy.FeCy}_3) + 3\text{NH}_3 + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ (GENTL, *J.* 1869, 321).

Eisencyanurecyanide. **Berlinerblau** $\text{Fe}_7\text{Cy}_{14}$. — $4\text{FeCy}_3.3\text{FeCy}_3$. *Bildung.* Beim Uebersetzen eines Eisenoxysalzes mit gelbem Blutlaugensalz; — bei der Oxydation von Eisencyanure 4HCy.FeCy_3 . — *Darstellung.* Das reinste Blau — Pariser Blau — wird durch Uebersetzen von gelbem Blutlaugensalz mit überschüssigem Eisenoxynitrat bereitet. Nur dieses Blau zeigt auf dem Bruch einen kupferigen Metallglanz. Das käufliche „Berliner Blau“ erhält man durch Fällen von gelbem Salz mit Eisenvitriol, dem meist Alaun zugesetzt wird, und Oxydiren des Niederschlages mit Salpetersäure oder Chlor. Um hellere Nuancen von Blau zu erzielen, werden demselben erhebliche Mengen von Baryumsulfat, Thon, Stärke u. dgl. zugesetzt. Es heisst dann „Mineralblau“.

Das Berliner Blau war die erste bekannte Cyanverbindung. Es wurde zufällig vom Färber DIESBACH in Berlin (1704) entdeckt, als dieser ein vom Chemiker DIPPEL bezogenes, cyankaliumhaltiges Aetzkali benutzte, um Florentiner Lack darzustellen, durch Uebersetzen von Cochenilleabsud mit Alaun, Eisenvitriol und Kali. DIPPEL hatte das Kali vorher benutzt, um thierisches Oel (Oleum animale Dippeli) darüber zu destilliren, und er selbst erkannte daher sofort den Ursprung der das Blau liefernden Substanz. DIPPEL stellte das Berliner Blau dar durch Calciniren von Blut mit Kali und Fällen des Produktes mit Eisenvitriol. Die Darstellung blieb Geheimniss, bis Woodward (1724) das Verfahren zur Gewinnung von Berlinerblau veröffentlichte.

Dunkelblaue Masse von muscheligem Bruche. Kupferglänzend. Nicht giftig. Sehr hygroscopisch: hält bei 30–40° getrocknet noch $9\text{H}_2\text{O}$ (— 28° —) Wasser (WILLIAMSON, *J.* 57, 240). Unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether und verdünnten Mineralsäuren. Löst sich in Oxalsäure mit tiefblauer Farbe (— blaue Tinctur) und in weinsaurem Ammoniak in violetter Farbe. Zerfällt mit Alkalien in Eisenoxydhydrat und gelbes Salz $4\text{FeCy}_3.3\text{FeCy}_3 + 12\text{KHO} = 4\text{FeOH}_3 + 3(4\text{KCy.FeCy}_3)$. Zerfällt beim Kochen mit Wasser und Quecksilberoxyd in Eisenoxydhydrat und Cyanquecksilber.

Im Vacuum dem Licht ausgesetztes Berlinerblau entfärbt sich unter Entwicklung von Cyan (oder HCy) und Abscheidung von Eisenoxyd (CHEVREUL, *J.* 1849, 292). Eine Lösung von Berlinerblau in Oxalsäure lässt im Sonnenlichte alles geloste Blau fallen (SCHORAS, *B.* 3, 12).

Ammoniakalisches Berlinerblau $\text{Fe}_7\text{Cy}_{18} + 6\text{NH}_3 + 9\text{H}_2\text{O}$ (MONTHIERS, *Jahresb.* 27, 172). *Darstellung.* Man giesst eine ammoniakalische Lösung von Eisen in gelbes Blutlaugensalz und lässt den Niederschlag sich an der Luft oxydiren. — Blauer Niederschlag, unlöslich in weinsaurem Ammoniak (Unterschied von Berlinerblau).

Turnbull's Blau $\text{Fe}_5\text{Cy}_{12} = 3\text{FeCy}_3 \cdot 2\text{FeCy}_3$. *Bildung.* Beim Fällen eines Eisenoxydsalzes mit rothem Blutlaugensalz. $2(3\text{KCy} \cdot \text{FeCy}_3) + 3\text{FeSO}_4 = 3\text{FeCy}_3 \cdot 2\text{FeCy}_3 + 3\text{K}_2\text{SO}_4$. — Dunkelblau mit einem Stich ins Kupferrothe. Hält im lufttrocknen Zustand $13\text{H}_2\text{O}$ (= 28% Wasser) (WILLIAMSON, *A.* 57, 244). Der frisch gefällte Niederschlag oxydirt sich an der Luft und geht dabei in Berliner Blau über (WILLIAMSON). Fällt mit festen Alkalien in Eisenoxyduloxyd und gelbes Blutlaugensalz. $3\text{FeCy}_3 \cdot 2\text{FeCy}_3 + 6\text{KHO} = 3\text{Fe}(\text{OH})_2 + 2(3\text{KCy} \cdot \text{FeCy}_3)$ und $\text{Fe}(\text{OH})_2 + 3\text{KCy} \cdot \text{FeCy}_3 + \text{KHO} = \text{Fe} + 4\text{KCy} \cdot \text{FeCy}_3$.

Lösliches Berlinerblau $\text{KFe}_2\text{Cy}_6 + \frac{1}{4}\text{H}_2\text{O}$ (bei 100°) = $(\text{KCy} \cdot \text{FeCy}_3) \cdot \text{FeCy}_3$ ($\text{KCy} \cdot \text{FeCy}_3$) $\cdot \text{FeCy}_3$. *Bildung.* Beim Versetzen von Eisenoxydlösung mit überschüssigem gelbem Blutlaugensalz (BRÜCKE, *J.* 1866, 288; REINDEL, *Z.* 1868, 93). $4\text{KCy} \cdot \text{Fe}(\text{FeCl}_3) = (\text{KCy} \cdot \text{FeCy}_3) \cdot \text{FeCy}_3 + 3\text{KCl}$ oder von Eisenoxydlösung mit überschüssigem rothem Salz (SKRAUP, *A.* 186, 374). $3\text{KCy} \cdot \text{FeCy}_3 + \text{FeSO}_4 = (\text{KCy} \cdot \text{FeCy}_3) \cdot \text{FeCy}_3 + \text{K}_2\text{SO}_4$. — Kochen des „weißen Rückstandes“ $\text{KCy} \cdot \text{FeCy}_3$ mit verdünnter (1 Vol. HNO_3 , 20 Vol. Salpetersäure (WILLIAMSON, *A.* 57, 228). $4(\text{KCy} \cdot \text{FeCy}_3) + \text{O} + \text{H}_2\text{O} = 2(\text{KCy} \cdot \text{FeCy}_3) \cdot \text{FeCy}_3 + 2\text{K}(\text{OH})$. — Dunkelblau. Löslich in Wasser, aber unlöslich in Salzlösungen (KCl in Alkohol. Wird aus der wässrigen Lösung auch durch Mineralsäuren gefällt. lufttrocken $4\text{H}_2\text{O}$ (REINDEL, *Z.* 1868, 253) und, im Vacuum bei 100° getrocknet, $1\frac{3}{4}\text{H}_2\text{O}$ (SKRAUP). Das bei 100° getrocknete Blau ist unlöslich in Wasser. Dem luftgetrockneten Blau sind stets Alkalisalze beigemengt. Entfernt man dieselben durch Waschen mit Alkohol (spec. Gew. = 0,913) in der Kälte, so wird es ebenfalls unlöslich in Wasser. Das nach WILLIAMSON dargestellte Blau hält $2\text{H}_2\text{O}$ und ist in Wasser löslich. — Die wässrige Lösung des löslichen Berlinerblau giebt mit Eisenchlorid einen Niederschlag von Berlinerblau: $3(\text{KCy} \cdot \text{FeCy}_3) \cdot \text{FeCy}_3 + \text{FeCl}_3 = 4\text{FeCy}_3 \cdot 3\text{FeCy}_3$, und mit Eisenvitriol einen Niederschlag von Turnbull's Blau $2(\text{KCy} \cdot \text{FeCy}_3) \cdot \text{FeCy}_3 + \text{FeSO}_4 = 3\text{FeCy}_3 \cdot 2\text{FeCy}_3 + \text{K}_2\text{SO}_4$ (SKRAUP). — Setzt sich beim Digeriren mit gelbem Blutlaugensalz um in rothes Salz und „weißen Rückstand“. $4\text{KCy} \cdot \text{FeCy}_3 + \text{KCy} \cdot \text{FeCy}_3 \cdot \text{Fe}(\text{FeCl}_3) = 3\text{KCy} \cdot \text{FeCy}_3 + 2(\text{KCy} \cdot \text{FeCy}_3)$. — Zerfällt beim Behandeln mit Aetzkali in Eisenoxydul und gelbes Blutlaugensalz: $\text{KCy} \cdot \text{FeCy}_3 \cdot \text{FeCy}_3 + 3\text{KHO} = 4\text{KCy} \cdot \text{FeCy}_3 + \text{Fe}(\text{OH})_2$. WYRUBOW (*A. ch.* [5] 8, 467) zerfällt eine wässrige Lösung von löslichem Berlinerblau auf Zusatz von KCl in rothes Blutlaugensalz und das in Wasser weniger lösliche $\text{K}_6\text{Fe}_{17}\text{Cy}_{48}$ (?). $18(\text{KCy} \cdot \text{FeCy}_3) \cdot \text{FeCy}_3 = 2(3\text{KCy} \cdot \text{FeCy}_3) + 2(\text{K}_6\text{Fe}_{17}\text{Cy}_{48})$. — Metallsalze wirken mit löslichem Berlinerblau Niederschläge wie $(\text{Zn}_4\text{Fe})(\text{FeCy}_6)_2$.

Die dem löslichen Blau entsprechende Ammoniumverbindung $(\text{NH}_4\text{Cy} \cdot \text{FeCy}_3) + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ ist viel beständiger und wird aus der wässrigen Lösung durch Alkalien nicht gefällt. — Aus den Eigenschaften des löslichen Berlinerblau erklärt sich der Unterschied, dass man aus gelbem Blutlaugensalz und Eisensalzen sowohl Berlinerblau als Turnbull's Blau darstellen kann. Für den letztern Fall hat man: $2(4\text{KCy} \cdot \text{FeCy}_3) + 2\text{FeCl}_3 = 8\text{KCl} + 3\text{FeCy}_3 \cdot 2\text{FeCy}_3$.

Berliner Grün $\text{Fe}_3(\text{CN})_8 + 4\text{H}_2\text{O}$. *Bildung.* Beim Einleiten von überschüssigem Eisen in gelbes Blutlaugensalz (PELOUZE, *A. ch.* [2] 69, 40); bei längerem Kochen von löslichem Berlinerblau mit Salpetersäure (WILLIAMSON, *A.* 57, 232). Die Flüssigkeit wird beim Kochen erhitzt und der Niederschlag wiederholt mit conc. HCl ausgekocht. — Gelbes Pulver. Zerfällt mit Alkalien in Eisenoxyd, gelbes und rothes Blutlaugensalz. Ist gegen Chlor und conc. Salzsäure beständiger als Berlinerblau.

Weisser Rückstand von der Blausäurebereitung $(\text{KCy} \cdot \text{FeCy}_3)_2 = (\text{KCy} \cdot \text{FeCy}_3) \cdot \text{FeCy}_3$ (Derivat des gelben Blutlaugensalzes). *Bildung.* Bei der Destillation von gelbem Blutlaugensalz mit verd. Schwefelsäure wird nur die Hälfte des Cyans im Blutlaugensalz als Blausäure erhalten (GEIGER; WILLIAMSON, *A.* 57, 227). $2(4\text{KCy} \cdot \text{FeCy}_3) + 3\text{H}_2\text{S} = 6\text{HCy} + (2\text{KCy} \cdot 2\text{FeCy}_3) + \text{K}_2\text{SO}_4$. Derselbe Körper entsteht beim Kochen von Eisenoxyd mit Kaliumsulfat (ASCHOFF, *J.* 1861, 340) $4\text{HCy} \cdot \text{FeCy}_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 = 3\text{HCy} + (\text{KCy} \cdot \text{FeCy}_3) \cdot \text{FeCy}_3 + \text{KHSO}_4$. Aber nicht beim Fällen von gelbem Blutlaugensalz mit Eisenvitriol. In diesem Falle erfolgt die Umsetzung: $4(4\text{KCy} \cdot \text{FeCy}_3) + 5\text{FeSO}_4 = 5\text{K}_2\text{SO}_4 + 3(2\text{KCy} \cdot 3\text{FeCy}_3)$ (ASCHOFF). — Weisses Pulver, unlöslich in Wasser. Bläut sich an der Luft. Wird durch Oxydationsmitteln (HNO_3 , Cl) in lösliches Berlinerblau übergeführt. Zerfällt durch Alkalien in Eisenoxydul und gelbes Salz: $(\text{KCy} \cdot \text{FeCy}_3) \cdot \text{FeCy}_3 + 2\text{KHO} = \text{Fe}(\text{OH})_2 + 4\text{FeCy}_3$. — Die dem weissen Rückstand analogen Verbindungen $2(\text{NH}_4\text{Cy} \cdot \text{FeCy}_3)$, $2(\text{NaCy} \cdot \text{FeCy}_3)$ erhält man beim Kochen von Eisenblausäure mit $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ oder Na_2SO_4 (ASCHOFF).

ferridocyankalium $\text{KCy.FeCy}_3 + \text{H}_2\text{O}$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Blutlaugensalz mit KClO_3 und HCl (SKRAUP, A. 189, 368; vrgl. BONG, Bl. 23, 18 g Salzsäure (spec. = 1,196), die vorher mit dem dreifachen Volumen Wasser versetzt. Das Gemenge bleibt 24 Stunden kalt stehen und wird dann in das gleiche Volumen Alkohols filtrirt. Man reinigt den Niederschlag durch wiederholtes Lösen in kaltem Alkohols filtrirt. Man reinigt den Niederschlag durch wiederholtes Lösen in kaltem Alkohols filtrirt. Man reinigt den Niederschlag durch wiederholtes Lösen in kaltem Alkohols filtrirt. — Amorph. Dunkel-schwarzviolett. Reagirt neutral nach Cyan. Sehr hygroskopisch. In Wasser sehr leicht löslich, fast unlöslich in absolutem Alkohol. Sehr unbeständig. Wird selbst im Dunkeln bald grünlich und löst sich dann in Wasser nicht mehr mit violetter, sondern mit grüner Flüssigkeit. Fällt beim Kochen mit Wasser in Eisenoxydhydrat und rothes Blutlaugensalz; mit Salzsäure entstehen Eisenchlorid und Berliner Grün. Kochende Kalilauge zerlegt in Eisenoxyd, gelbes und rothes Blutlaugensalz und Kaliumcyanat. Beim Erwärmen in Salpetersäurelösung oder mit Salpetersäure entsteht Nitroprussidkalium. Natrium reducirt zu rothem, resp. gelbem Blutlaugensalz, unter Abscheidung von Eisenwefelamonium fällt sofort Schwefeleisen.

Charakteristische Reaction. Oxydfreier Eisenvitriol erzeugt einen bläulichen Niederschlag, der von Alkalien in Eisenoxyduloxyd und gelbes und rothes Blutlaugensalz zerlegt wird.

nitroprussidwasserstoff $\text{C}_6\text{N}_8\text{H}_7\text{FeO} + \text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{CN})_5\text{.NO.CN.H}_2 + \text{H}_2\text{O}$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Salpetersäure auf gelbes oder rothes Blutlaugensalz; bei der Einwirkung von Stickoxyd auf Eisenblausäure. $3\text{HCy.FeCy}_3 + \text{NO} = \text{Fe}(\text{NO})(\text{CN})_5\text{.H}_2 + 3\text{HCl}$ (PLAYFAIR, A. 74, 317). (Bei allen diesen Reactionen geht das gelbe Salz erst in rothes über). Beim Behandeln von rothem Salz mit NO (BRUNGE, Z. 1866, 82) oder mit Salpetersäure (HADOW, Z. 1866, 579). Bei der Einwirkung von Kaliumnitrit auf den Niederschlag, welchen KCy in Eisenvitriol bewirkt (STAEDELER, A. 151, 1). Aus den Nitroprussidsalzen des Eisens mit KCy oder mit HgCy_3 (ROUSSIN, A. 107, 124). — Die freie Nitroprussidwasserstoffsäure erhält man aus dem Silbersalz mit HCl oder aus dem Baryumsalz mit H_2SO_4 . Sie bildet dunkelrothe, äußerst zerfließliche Krystalle; löst sich in Wasser, Alkohol und Aether. Stark sauer. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser. Die Umwandlungen der Säure sind fast ausschließlich am Natriumsalz vorzunehmen.

Natriumnitroprussid $(\text{NH}_4)_3\text{FeCy}_3(\text{NO})$ (bei 100°). Rhombische Krystalle. — $\text{Na}_3\text{FeCy}_3(\text{NO})$ (KYD, A. 74, 340). *Darstellung.* Man erwärmt 4 Thle. zerriebenes, gelbes Blutlaugensalz mit 5¹/₂ Thln. käuflicher Salpetersäure, die mit ihrem gleichen Gewicht Wasser verdünnt ist, so lange, bis die Lösung mit Eisenoxydulsalzen keinen blauen Niederschlag mehr bewirkt. Man lässt man erkalten, filtrirt vom Salpeter ab und concentrirt das Filtrat, so lange, bis es krystallisirt. Endlich wird mit Soda neutralisirt und die filtrirte Lösung verdünnt (ERBECK, J. 1852, 438). — ROUSSIN (J. 1852, 438) befördert die Abscheidung des Niederschlages durch Zusatz von Alkohol. — Man versetzt eine verdünnte Lösung von gelbem Blutlaugensalz mit Kaliumnitrit, Eisenchlorid und stark verdünnter Schwefelsäure. Nach mehrtägigem Stehen bei Kälte hält die Lösung weder Ferro- noch Ferridcyansalz. Sie wird nahezu neutralisirt und mit Kupfersulfat gefällt (WEITH, A. 147, 337) [Rationeller wäre es Eisenoxydul zu setzen: $5(4\text{KCy.FeCy}_3) + \text{FeSO}_4 + 6\text{NaNO}_2 + 6\text{H}_2\text{SO}_4 = 6\text{K}_2\text{Fe}(\text{NO})\text{Cy}_3 + 5\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 6\text{H}_2\text{O}$] (BEILSTEIN). — Den Niederschlag von Nitroprussidkupfer zerlegt man durch Digestion mit (höchstens der theoretischen Menge) verdünnter Natronlauge oder mit Wasser.

Natriumferridnitroprussid $\text{Na}_3\text{Fe}(\text{NO})\text{Cy}_3$. Dunkelrothe, monokline Krystalle. Krystallisirt rhombisch (RAMMELSBERG, Z. 1839). Spec. Gew. = 1,6896 bei 25° (CLARKE, J. 1877, 43); 1,713 — 1,731 (CLARKE, B. 13, 1073). Löslich in 2¹/₂ Thln. Wasser von 16° . Zersetzt sich beim Erwärmen in Wasser und auch in der Kälte, namentlich im Sonnenlichte. Zerfällt beim Erhitzen in Natronlauge in Eisenoxyd, Natriumnitrit und gelbes Blutlaugensalz. $1) \text{Na}_3\text{Fe}(\text{NO})\text{Cy}_3 + 2\text{NaOH} = \text{NaNO}_2 + 3\text{NaCy.FeCy}_3$; — $2) 6(3\text{NaCy.FeCy}_3) + 2\text{NaOH} = 5(4\text{NaCy.FeCy}_3)$; — das abgeschiedene Eisenoxydul wird von unzersetztem Blutlaugensalz und Natriumnitrit zu Oxyd oxydirt (STAEDELER, A. 151, 17). — Wird von Zinn und Salzsäure nicht angegriffen. — Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in die Lösung fällt Berlinerblau und Schwefel gefällt, während die Lösung gelbes Blutlaugensalz bleibt.

Eisennitroprussid $\text{Fe}(\text{NO})\text{Cy}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$. Dunkelrothe, monokline Krystalle. Löslich in 1 Thl. Wasser von 16° . — $\text{K}_2\text{Fe}(\text{NO})\text{Cy}_3 + 2\text{KOH}$. Hellgelb; sehr leicht löslich in Wasser, wenig in Alkohol. — $\text{Ca.Fe}(\text{NO})\text{Cy}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$. — $\text{Ba.Fe}(\text{NO})\text{Cy}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$. Quadratische Krystalle bei 100° $4\text{H}_2\text{O}$. — $\text{Zn.Fe}(\text{NO})\text{Cy}_3$. Lachsarbiger Niederschlag. — $\text{Cu.Fe}(\text{NO})\text{Cy}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$. Blausgrüner Niederschlag, unlöslich in Alkohol und in kaltem Wasser. — $\text{Ag}_3\text{Fe}(\text{NO})\text{Cy}_3$. Fleischfarbener Niederschlag.

unlöslich in verd. Salpetersäure, löslich in NH_3 . Zersetzt sich völlig beim Kochen mit Ammoniak.

Nitroprussidnatrium ist ein ausgezeichnetes Reagenz auf Alkalisulfide, indem es in einer Lösung der letztern eine prächtige purpurviolette Färbung erzeugt. Die Lösung wird aber bald roth, scheidet Eisenoxyd und Schwefel aus und hält dann Ferrocyan-natrium, Rhodannatrium und Natriumnitrit; gleichzeitig wird etwas Blausäure, Stickstoff und Ammoniak entwickelt. Aus einer conc. Lösung von Schwefelnatrium und Nitroprussidnatrium fällt Alkohol den blauen Körper: $2[\text{Na}_2\text{Fe}(\text{NO})\text{Cy}_3] + \text{Na}_2\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$. Derselbe färbt sich an der Luft rasch grün (P.). — Die Reaktion zwischen Alkalisulfiden und Nitroprussidnatrium kann auch zum Nachweis von freien Alkalien und Erden benutzt werden. Leitet man in eine Lösung von Alkali (1 Thl. in 20000 Thln. Wasser) einige Blasen H_2S , setzt dann Nitroprussidnatrium zu, so entsteht die violette Färbung. Alkalisch reagirende Salze (Soda, Borax, Natriumphosphat u. s. w.) geben mit H_2S und Nitroprussidnatrium dieselbe Reaktion; ebenso alkalisch reagirende organische Basen (Nikotin...) (OPPENHEIM, J. 1860, 236). — Eine conc. Lösung von Schwefelcalcium wird durch Nitroprussidnatrium gefärbt, eine verdünnte aber nicht. Das Schwefelcalcium ist dann eben in Aetzkalk und H_2S zerfallen. Setzt man nun der Lösung einen Tropfen Alkali hinzu, so tritt die Färbung sofort ein (BÉCHAMP, Z. 1866, 382).

Cyankobalt. Nur die Doppelsalze des Cyanids CoCy_3 sind beständig. Dieselben entsprechen vollkommen den Ferridcyanverbindungen. Versetzt man die Lösung eines Kobaltaxydulsalzes mit überschüssigem Cyankalium, so entsteht eine klare Lösung, die Kobaltcyanürcyankalium $\text{CoCy}_2(\text{KC}_y)_x$ enthält. Die Lösung entwickelt in der Wärme Wasserstoff und hält nun Kobaltcyanidecyankalium. $\text{CoCy}_2 + 4\text{KC}_y + \text{H}_2\text{O} = \text{CoCy}_2.3\text{KC}_y + \text{KHO} + \text{H}$. — Aus einer Kobaltlösung fällt KC_y fleischfarbenes Kobaltcyanür $\text{CoCy}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ (ZWENGER, A. 62, 166). Beim Erwärmen wird es, unter Wasser-verlust, blau. Es ist unlöslich in Wasser, aber leicht löslich in KC_y und in NH_3 .

Kobaltcyanürcyankalium lässt sich nur isoliren, wenn man Kobaltlösung mit wenig überschüssigem Cyankalium versetzt und die mit Eis gekühlte, rothe Lösung mit Alkohol fällt (DESCAMPS, Z. 1868, 592 und Bl. 31, 51). Das Salz ist roth, sehr zerflüchlich, unlöslich in Alkohol und verändert sich an der Luft. Beim Kochen mit Wasser zerfällt es in Kobaltcyanidecyankalium und Kobaltoxyd, noch rascher bei Zusatz von Cyankalium. Dieselbe Verbindung entsteht aus Kobaltcyanidecyankalium und Natriumamalgam. — Versetzt man eine conc. Lösung von Kobaltnitrat mit viel Aetzkali und dann mit Cyankalium, so hinterbleibt ein grünes Pulver $\text{CoCy}_2.\text{KC}_y$, das in Wasser unlöslich ist, sich aber leicht in Cyankalium löst (DESCAMPS).

Kobaltidcyanwasserstoff $3\text{HC}_y.\text{CoCy}_3 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ (bei 100°). *Darstellung.* Am Kobaltidecyankupfer und H_2S (ZWENGER, A. 62, 157).

Kleine farblose Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Löst Eisen und Zink unter Wasserstoffentwicklung. Sehr beständig: zersetzt sich nicht beim Kochen mit Wasser, Salzsäure oder rauchender Salpetersäure. Beim Erwärmen mit wenig verdünnter Schwefelsäure entsteht Kobaltcyanürcyanid.

Kobaltidecyanide: ZWENGER; WESELSKY, B. 2, 588; SCHÜLER, J. 1879, 325.

Volumetrische Bestimmung der Kobaltidecyanalkalien. Man versetzt die Lösung mit etwas K_2CrO_4 und titrirt mit Normalsilberlösung, bis der weisse, kieselige Niederschlag eine rothe Färbung annimmt (BRAUN, Z. 1866, 283).

$3\text{NH}_4\text{C}_y.\text{CoCy}_3 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ (Z.). — $3\text{NaC}_y.\text{CoCy}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$; — $(\text{NH}_4\text{C}_y.2\text{NaC}_y).\text{CoCy}_3 + \text{H}_2\text{O}$; — $3\text{KC}_y.\text{CoCy}_3$ (Z.). Plattgedrückte, achtseitige Säulen. Rhombische Krystalle, isomorph mit rothem Blutlaugensalz (HANDL, J. 1859, 276). Spec. Gew. = 1,906 (BOEDEKER, J. 1860, 17). Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. Verändert sich nicht beim Kochen mit Kali oder mit Quecksilberoxyd. Aus der conc. wässrigen Lösung fallen conc. H_2SO_4 oder HNO_3 Kobaltidcyanwasserstoff. — $(\text{NH}_4\text{C}_y.\text{CaC}_y_2).\text{CoCy}_3 + 10\text{H}_2\text{O}$ (W.); — $(\text{KC}_y.\text{CaC}_y_2).\text{CoCy}_3 + 9\text{H}_2\text{O}$ (W.); — $3\text{SrC}_y_2.2\text{CoCy}_3 + 20\text{H}_2\text{O}$ (W.); — $(\text{NH}_4\text{C}_y.\text{SrC}_y_2).\text{CoCy}_3 + 10\text{H}_2\text{O}$ (W.); — $(\text{KC}_y.\text{SrC}_y_2).\text{CoCy}_3 + 9\text{H}_2\text{O}$ (W.); — $3\text{BaC}_y_2.2\text{CoCy}_3 + 22\text{H}_2\text{O}$ (Z.); — $(\text{NH}_4\text{C}_y.\text{BaC}_y_2).\text{CoCy}_3 + \text{H}_2\text{O}$ (W.); — $(\text{LiC}_y.\text{BaC}_y_2).\text{CoCy}_3 + 15\text{H}_2\text{O}$ (W.); — $(\text{KC}_y.\text{BaC}_y_2).\text{CoCy}_3 + 11\text{H}_2\text{O}$ (W.); — $3\text{BaC}_y_2.2\text{CoCy}_3 + \text{Ba}(\text{OH})_2$ (W.); — $3\text{BaC}_y_2.2\text{CoCy}_3 + \text{BaCl}_2 + 16\text{H}_2\text{O}$ (W.). — $\text{YtC}_y_2.\text{CoCy}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ (Z.). — HOEGLUND, Bl. 18, 197). — $3\text{TiC}_y.\text{CoCy}_3$. 100 Thle. Wasser lösen bei 0° 3,6 Thle.; bei 15° 5,86 Thle.; bei $19,5^\circ$ 10,04 Thle. Salz (FRONMÜLLER, J. 1876, 317). — $3\text{PbC}_y_2.2\text{CoCy}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$ (Z.). Leicht in Wasser lösliche Blättchen. Hält $7\text{H}_2\text{O}$. 1 Thl. Salz löst sich bei 18° in 1,77 Thln. Wasser (S.). — $3\text{PbC}_y_2.2\text{CoCy}_3.6\text{PbO} + 3\text{H}_2\text{O}$ (Z.); — $3\text{PbC}_y_2.2\text{CoCy}_3.3\text{Pb}(\text{OH})_2 + 11\text{H}_2\text{O}$. Kleine Würfel (S.). — $3\text{PbC}_y_2.2\text{CoCy}_3.\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + 12\text{H}_2\text{O}$ Nadeln; 1 Thl. Salz löst sich bei 18° in 16,91 Thln. Wasser (S.); — $\text{NH}_4\text{C}_y.\text{PbC}_y_2.\text{CoCy}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$. Löslich bei 18° in 8,31 Thln. Wasser (S.); — $\text{KC}_y.\text{PbC}_y_2.\text{CoCy}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$. Löslich bei 18° in 6,74 Thln. Wasser (S.). — $\text{CrC}_y_3.5\text{NH}_3.\text{CoCy}_3 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ (CHRISTENSEN, J. pr. [2] 23, 51); — $\text{CrC}_y_2.\text{CoCy}_3 +$

NH_3 (BRAUN, A. 125, 183); — $3\text{CoCy}_2 \cdot 2\text{CoCy}_3 + 14\text{H}_2\text{O}$. *Darstellung.* Durch Fällen von Kobaltsulfat mit Kobaltidecyankalium (Z.). — Hellrother Niederschlag, unlöslich in Wasser und Äther. Giebt an conc. Säuren Wasser ab und färbt sich dann blau. — Dieselbe Verbindung entsteht beim Erhitzen von Kobaltidecyanwasserstoff mit mäßig verdünnter Schwefelsäure. Nur löst sie dann bloß $12\text{H}_2\text{O}$ (Z.). — $\text{CoCy}_2 \cdot 5\text{NH}_3 \cdot \text{CoCy}_3 + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$; (GIBBS, GENTH, J. 1857, 232; KRISTENSEN); — $\text{CoCy}_2 \cdot 6\text{NH}_3 \cdot \text{CoCy}_3 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. (GIBBS, GENTH, J. 1857, 236). — $3\text{NiCy}_2 \cdot 2\text{CoCy}_3 + 12\text{H}_2\text{O}$ (Z.); — $3\text{NiCy}_2 \cdot 2\text{CoCy}_3 + 4\text{NH}_3 + 7\text{H}_2\text{O}$ (Z.). — $3\text{CuCy}_2 \cdot 2\text{CoCy}_3 + 7\text{H}_2\text{O}$ (Z.); — $3\text{CuCy}_2 \cdot 2\text{CoCy}_3 + 4\text{NH}_3 + 10\text{H}_2\text{O}$ (Z.). — $3\text{AgCy} \cdot \text{CoCy}_2$ (Z.); — $3\text{AgCy} \cdot \text{CoCy}_2 + \text{NH}_3 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ (Z.).

Cyannickel. Das Nickel bildet nur Doppelverbindungen des Cyanfirs NiCy_2 . Diese Doppelcyanide werden von Säuren, Quecksilberoxyd, sowie von Chlor oder Brom leicht zerlegt (Unterschied und Trennung des Nickels vom Kobalt). Säuren scheiden Nickelcyanhydr ab; HgO fällt ein Gemenge von NiCy_2 und NiO ; Chlor oder Brom fällen schwarzes Nickeloxyd.

Nickelcyanür $\text{NiCy}_2 + x\text{H}_2\text{O}$ wird durch Fällen einer Nickellösung mit KCy erhalten. Es ist ein hellapfelgrüner Niederschlag, der nach dem Entwässern braun wird. Beim Erhitzen erglimmt Cyannickel und hinterläßt ein magnetisches Gemenge von Nickel und Kohlenstoffnickel (WÖHLER). Leicht löslich in KCy mit gelber Farbe. —

$2\text{NaCy} \cdot \text{NiCy}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ (RAMMELSBERG). — $2\text{KCy} \cdot \text{NiCy}_2 + \text{H}_2\text{O}$ Morgenrothe, monokline Prismen (RAMMELSBERG, J. 1853, 401). Spec. Gew. = 1,875 bei 11° ; — 1,871 bei $14,5^\circ$ (CLARKE, J. 1877, 43). Krystallisirt auch mit $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ (RAMMELSBERG, Berz. Jahresh. 18, 68). — $\text{SrCy}_2 \cdot \text{NiCy}_2 + x\text{H}_2\text{O}$. Monokline Krystalle (HANDL, J. 1859, 273). — $\text{BaCy}_2 \cdot \text{NiCy}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$. Monokline Krystalle (HANDL). *Darstellung:* WESELSKY, B. 2, 590.

Cyanplatin. Platincyanür PtCy_2 . *Bildung.* Beim Glühen von Quecksilberplatincyanür (DÖBEREINER, A. 17, 252; QUADRAT, A. 63, 186); beim Erwärmen von Kaliumplatincyanür mit starker Schwefelsäure (KNOP, SCHNEIDERMANN, Berz. Jahresh. 7, 193). Beim Fällen einer neutralen Platinchlorürlösung mit HgCy_2 (RÖSSLER, Z. 1866, 177). — *Darstellung.* Man erhitzt Ammoniumplatincyanür auf 300° (SCHAFARIK, J. 1855, 444). — Gelb. Das frisch gefällte Cyanür löst sich in NH_3 ; das erhitzte Cyanür ist unlöslich in Wasser, Alkalien und Säuren, löst sich aber in KCy .

Platinblausäure $2\text{HCy} \cdot \text{PtCy}_2$. *Darstellung.* Aus Kupferplatincyanür und H_2S (QUADRAT). — Blauschwarze, krystallwasserhaltige Prismen. Zerfließlich. Löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Ist bei 100° wasserfrei. Zerfällt oberhalb 100° in HCy und Platincyanür. Krystallisirt auch mit $5\text{H}_2\text{O}$ in zinnoberrothen Prismen mit blauem Flächenschiller (WESELSKY, J. 1856, 440).

$\text{PtCy}_2 \cdot 2\text{NH}_3$. *Darstellung.* Man fällt eine ammoniakalische Lösung von PtCl_2 mit KCy (BUCKTON, A. 78, 330). — Gelblichweiße, mikroskopische Krystalle. Zerfällt mit Silberlösung in $2\text{AgCy} \cdot \text{PtCy}_2$ und $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_4$. — $2\text{NH}_4\text{Cy} \cdot \text{PtCy}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ (KNOP, SCHNEIDERMANN). Krystallisirt mit $2\text{H}_2\text{O}$ in gelben, mit $1\text{H}_2\text{O}$ in farblosen Krystallen (SCHAFARIK). — $2(\text{NH}_4\text{O} \cdot \text{HCy}) \cdot \text{PtCy}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. Dunkelorange, prismatische, zerfließliche Krystalle (SCHOLZ, M. 1, 900). — $\text{NH}_4\text{Cy} \cdot \text{NH}_4\text{O} \cdot \text{HCy} \cdot \text{PtCy}_2 + 3\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Gelbe Prismen (SCHOLZ). — $\text{LiCy} \cdot \text{NH}_4\text{O} \cdot \text{HCy} \cdot \text{PtCy}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$. Purpurrothe Krystalle mit smaragdgrünem Reflex (SCHOLZ). — $2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cy} \cdot \text{PtCy}_2$ (DEBUS, A. 128, 205). — $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{H} \cdot \text{HCy}]_2 \cdot \text{PtCy}_2$. Farblose, tetragonale Krystalle (SCHOLZ). — $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{H} \cdot \text{HCy}]_2 \cdot \text{PtCy}_2$. Triklone Krystalle (SCHOLZ). — $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{H} \cdot \text{HCy}]_2 \cdot \text{PtCy}_2$. Monokline Krystalle. Schmelzp.: 80° (SCHOLZ). — $2\text{NaCy} \cdot \text{PtCy}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ (SCHAFARIK; QUADRAT, A. 70, 302). — $2\text{KCy} \cdot \text{PtCy}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$. *Darstellung.* Man digerirt Platinchlorid oder besser Platinchlorür mit überschüssigem KCy . — Man erwärmt Platinsalmiak mit KCy und etwas Aetzkali (MARTIUS, A. 117, 374). — Platinschwamm löst sich in siedender Cyankaliumlösung unter Wasserstoffentwicklung (DEVILLE, MURRAY, J. 1876, 299). — Blassgelbe, rhombische Säulen. Spec. Gew. = 2,5241 bei 13° ; — 2,4548 bei 16° (CLARKE, J. 1877, 43). Optische Eigenschaften: HAUPTINGER, J. 1847 48, 96; BÜTTGER, J. 1855, 132. — Verbindet sich direkt mit Haloiden. — Verhalten gegen organische Basen: SCHWARZENBACH, J. 1857, 602. — $(\text{KCy} \cdot \text{NaCy}) \cdot \text{PtCy}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ (MARTIUS, A. 117, 375). — Rubidiumplatincyanür krystallisirt monoklin (DÖBEREINER, J. 1835, 293).

$\text{MgCy}_2 \cdot \text{PtCy}_2 + 7\text{H}_2\text{O}$. *Darstellung.* Kaliumplatincyanür wird mit MgSO_4 zur Trockne verdunstet und der Rückstand in Aetheralkohol aufgenommen (QUADRAT, A. 63, 175; 70, 305). — Rothe tetragonale Prismen mit grünem Metallglanze. Wird bei 35° gelb und bei 100° farblos. Verliert erst bei 200 – 230° alles Wasser. Hält bei 150° noch $2\text{H}_2\text{O}$ (WERTHER, J. 1859, 274). Löslich in 3,4 Thln. Wasser von 16° (Q.). Die Lösung ist farblos. Leicht löslich in Alkohol und Aether. — Wärmeleitungsfähigkeit: LANG, J. 1868, 58. — Beim Verdunsten einer Lösung des Salzes in absolutem Alkohol im Exsiccator krystallisirt das Salz in gelben Tafeln mit $5\text{H}_2\text{O}$ (WERTHER; WESELSKY, J. 1856, 442). Das bei 150°

getrocknete Salz krystallisirt aus absolutem Alkohol in farblosen Nadeln mit $2H_2O$ (WERTHER).

$(2NH_4Cy.MgCy_2).2PtCy_2 + 6H_2O$. Rhombische Krystalle (SCHRÖTTER, DITSCHNEIDER, *J.* 1865, 293); — $(2KCy.MgCy_2).2PtCy_2 + 7H_2O$ (HADOW, *J.* 1860, 227; vgl. RICHARD, BERTRAND, *Bl.* 34, 630). — $CaCy_2.PtCy_2 + 5H_2O$ (QUADRAT; SCHAFARIK). — $SrCy_2.PtCy_2 + 5H_2O$ (SCHAFARIK). — $BaCy_2.PtCy_2 + 4H_2O$. *Darstellung.* Man vertheilt $BaCO_3$ (3 Thle.) und Platinchlorür (2 Thle.) in (10 Thln.) Wasser, erhitzt nahe zum Sieden und leitet HCy ein (WESELSKY, *J.* 1856, 441). Statt Platinchlorür kann auch $PtCl_4$ angewendet werden (WESELSKY, *J.* 1868, 313). — Citronengelbe, monokline (SCHAFARIK, *J.* 1850, 360) Prismen. Löslich in 33 Thln. Wasser von 16° (Q.). — Farbenänderung beim Erhitzen: SCHORAS, *B.* 3, 14. — Rubidiumbaryumplatincyanür krystallisirt monoklin (DITSCHNEIDER, *J.* 1865, 293). — $ZnCy_2.PtCy_2 + 2NH_3 + H_2O$ (KNOP, SCHNEIDERMAN). — $CdCy_2.PtCy_2$ (MARTIUS, *A.* 117, 376); — $CdCy_2.PtCy_2 + 2NH_3 + H_2O$ (MARTIUS). — $HgCy_2.PtCy_2$. Farbloser Niederschlag (QUADRAT; SCHAFARIK); — $5(HgCy_2.PtCy_2).Hg_2(NO_3)_2 + 10H_2O$. Blauer Niederschlag (RAMMELBERG, *J.* 1847, 48, 484). — $2YtCy_3.3PtCy_2 + 21H_2O$ (CLÈVE, HOEGLUND, *Bl.* 18, 198). — $2CeCy_3.3PtCy_2 + 18H_2O$ (CZUDNOWICZ, *J.* 1860, 126; LANGE, *J.* 1861, 147; JOLIN, *Bl.* 21, 535). — $2ErCy_3.3PtCy_2 + 21H_2O$ (CLÈVE, HOEGLUND). — Thalliumplatincyanür bildet farblose, rhombische Krystalle (FRISWELL, *A.* 159, 386). — $(2TlCy_2.PtCy_2) + Tl_2CO_3$. Rothe, metallgrün glänzende Prismen (FRISWELL; FRISWELL, GREENAWAY, *B.* 10, 1858; vgl. CARSTADT, *J.* 1867, 281). — $2LaCy_3.3PtCy_2 + 18H_2O$ (CZUDNOWICZ, *J.* 1860, 128; CLÈVE, *Bl.* 21, 198). — $ThCy_4.2PtCy_2 + 16H_2O$ (CLÈVE, *Bl.* 21, 118). — $PbCy_2.PtCy_2 + xH_2O$ (MARTIUS, *A.* 117, 377). — $2DiCy_3.3PtCy_2 + 18H_2O$ (CLÈVE, *Bl.* 21, 248). — $CoCy_2.PtCy_2 + 2NH_3$ (KNOP, SCHNEIDERMAN). — $NiCy_2.PtCy_2 + 2NH_3 + H_2O$ (KNOP, SCHNEIDERMAN). — $CuCy_2.PtCy_2 + xH_2O$. Hellgrüner Niederschlag (QUADRAT; SCHAFARIK); — $CuCy_2.PtCy_2 + 2NH_3 + H_2O$ (KNOP, SCHNEIDERMAN); — $CuCy_2.PtCy_2 + 4NH_3 + H_2O$ (QUADRAT). — $2AgCy.PtCy_2 + 2NH_3$ (KNOP, SCHNEIDERMAN).

Haloïdadditionsprodukte der Platindoppelcyanüre. Die Platindoppelcyanüre nehmen direkt (2 Atome) Chlor, Brom oder Jod auf (HADOW, *J.* 1860, 227; BLOMSTRAND, *J. pr.* [2] 3, 207). Am glattesten erfolgt die Einwirkung des Jods. Durch Behandeln der Jodüre mit Brom oder Chlor erhält man die entsprechenden Chloride. Aus den Salzen lassen sich die freien Säuren gewinnen, d. h. die Additionsprodukte der Platinblausäure. Durch Kochen mit Alkalien oder Silberlösung und ebenso beim Behandeln mit Reduktionsmitteln (H_2S , SO_2 , $Zn \dots$) wird den Salzen das angelagerte Haloïd entzogen und also wieder Platindoppelcyanür gebildet.

Salze: HOLST, *Bl.* 22, 347. — $Cl_2PtCy_2.2HCy + 4H_2O$ (H.); — $Br_2.PtCy_2 + 2HCy + xH_2O$. *Darstellung.* Aus dem Baryumsalz und H_2SO_4 (B.). — Zerfließliche Tafeln; außen leicht löslich in Wasser und Alkohol. Löst Zink unter Wasserstoffentwicklung. — $2NH_4Cy.PtCy_2.Cl_2 + 2H_2O$. — $2NH_4Cy.PtCy_2.Br_2$. — $2LiCy.PtCy_2.Br_2$. — $2NaCy.PtCy_2.Br_2$. — $2KCy.PtCy_2.Cl_2 + 2H_2O$. Große, farblose, trikline Krystalle (KNOP, SCHNEIDERMAN, *J. pr.* 37, 465). Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $2KCy.PtCy_2.Br_2$. Gelbe Tafeln. — $2KCy.PtCy_2.J_2$. Blauviolette, tetragonale Krystalle. — $BeCy_2.PtCy_2.Br_2$; — $MgCy_2.PtCy_2.Cl_2 + xH_2O$; — $MgCy_2.PtCy_2.Br_2 + xH_2O$; — $CaCy_2.PtCy_2.Cl_2$; — $CaCy_2.PtCy_2.Br_2 + 7H_2O$; — $SrCy_2.PtCy_2.Br_2 + 7H_2O$; — $BaCy_2.PtCy_2.Cl_2 + 5H_2O$. Gelbe, sehr leicht lösliche, tetragonale Krystalle. — $BaCy_2.PtCy_2.Br_2 + 5H_2O$. Gelbe Krystalle, sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Isomorph mit der entsprechenden Chlorverbindung. — $BaCy_2.PtCy_2.J_2 + xH_2O$. Dunkelblaue Krystalle. — $ZnCy_2.PtCy_2.Br_2 + 5H_2O$; — $CdCy_2.PtCy_2.Br_2 + xH_2O$; — $2AlCy_3.3PtCy_2.Br_2 + 22H_2O$; — $PbCy_2.PtCy_2.Br_2 + 2H_2O$; — $MnCy_2.PtCy_2.Cl_2 + 2H_2O$; — $CoCy_2.PtCy_2.Br_2 + 5H_2O$ (?); — $NiCy_2.PtCy_2.Br_2 + xH_2O$.

Platincyanäthyl s. S. 222.

Platincyanidverbindungen. Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von Kaliumplatincyanür erhielt KNOP (*A.* 43, 112) ein sehr schön krystallisirtes rothes Salz, dem er die Formel $2KCy.PtCy_2 + 5H_2O$ gab. Dasselbe ging durch anhaltendes Behandeln mit Chlor in das oben beschriebene Additionsprodukt $2KCy.PtCy_2.Cl_2$ über (KNOP, SCHNEIDERMAN, *A.* 64, 300). HADOW (*J.* 1860, 227) wies dann nach, dass die sogenannten Platincyanidsalze Chlor enthalten, und dass ihre Bildung ausgedrückt wird durch die Gleichung: $6(2KCy.PtCy_2) + Cl_2 = 5(2KCy.PtCy_2).2KCy.PtCy_2.Cl_2$. Beim Behandeln mit Alkalien gehen die sogen. Cyanidverbindungen wieder in Cyanürverbindungen über, durch einfachen Verlust von Chlor. Entstände $2KCy.PtCy_2$ aus $2KCy.PtCy_2$, so müssen sich Cyan lostrennen und in der Kalilauge KCy und $KCyO$ nachzuweisen sein, was nicht der Fall ist (HADOW). — WESELSKY (*J.* 1856, 440) hat analoge „Cyanide“ wie KNOP dargestellt, dessen Formeln er adoptirte. WESELSKY stellte die „Cyanide“ dar durch Zusammenreiben der Doppelcyanüre mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,3). In seinen „Cyaniden“ muss daher NO_2 (oder NO_3 ?) anstatt des Chlors angelagert sein.

Die sogen. „Cyanide“ entstehen beim Zusammenbringen von Platindoppelycyanüren mit den Haloidadditionsprodukten der Cyanüre. Sie sind stark gefärbt, zeigen einen kupferrothen Metallglanz und lösen sich leicht in Wasser, ohne die Lösung zu färben. Bei Gegenwart von Alkalien wirken sie bleichend; aus Jodkalium scheiden sie Jod aus (HADOW). Die „Cyanide“ lassen sich nur darstellen aus Additionsprodukten der Platindoppelycyanüre mit Chlor, Brom, Salpetersäure und Schwefelsäure (?), aber nicht mit Jod (HADOW). — (In den von WESELSKY dargestellten Salzen bedeutet $R = NO_2$ oder NO_3).
 $- 2NH_4Cy.PtCy_3 + xH_2O (W.) = 5(2NH_4Cy.PtCy_3) + 2NH_4Cy.PtCy_3R_2 + 2LiCy.PtCy_3 + H_2O (W.) = 5(2LiCy.PtCy_3) + 2LiCy.PtCy_3R_2 + 9H_2O$. — $2KCy.PtCy_3 + 3H_2O (KNO_3) = 2KCy.PtCy_3 + 2KCy.PtCy_3Cl_2 + 9H_2O (HADOW)$. Kupferrothe Nadeln mit metallgrünem Glanz. Verliert bei 100° $7\frac{1}{2}H_2O$ und den Rest bei 186° (H.). Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. Die wässrige Lösung ist farblos; sie giebt mit $ZnSO_4$ einen Niederschlag von Zinkplatincyannür, während das Chlorprodukt $2KCy.PtCy_3Cl_2$ gelöst bleibt (H.). Geht durch NH_3 oder K_2CO_3 in $2KCy.PtCy_3$ über. — $MgCy_2.PtCy_3 + 7H_2O = MgCy_2.PtCy_3 + MgCy_2.PtCy_3R_2 + 21H_2O (W.)$.

Cyaniridium. Es sind nur Doppelverbindungen des Cyanids $IrCy_3$ bekannt (CLAUS, 1855, 445; — MARTIUS, A. 117, 369).

Iridiumcyanwasserstoff $3HCy.IrCy_3$. *Darstellung.* Aus dem Baryumsalz mit Li_2SO_4 (M.). — Krystallisirt aus Aether in wasserfreien Krusten. Schwer löslich in Aether, leicht in Wasser, sehr leicht in Alkohol. Wird bei 300° dunkelgrün, unter Entwicklung von HCy . — Starke Säure.

$3KCy.IrCy_3$. *Darstellung.* Man schmilzt 10–15 Min. lang 1 Thl. Iridiumsalmiak mit $\frac{1}{2}$ Thl. KCy und löst die Schmelze in $2\frac{1}{2}$ Thle. siedenden Wassers (CLAUS).

Farblose, rhombische Krystalle. Leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol. Wasserfrei (WÖHLER, BOOTH, P. 31, 161; RAMMELSBERG, P. 42, 140). Sehr beständig gegen Säuren und Königswasser; wird selbst beim Glühen im Chlor- oder Salzsäurestrom nicht theilweise zerlegt.

$3BaCy_2.2IrCy_3 + 18H_2O$. *Darstellung.* Das durch Schmelzen von rohem Iridiumalmiak mit KCy erhaltene Produkt wird in möglichst wenig Wasser gelöst, in der Filtration das freie Cyankalium durch HCl zerstört und dann mit $CuSO_4$ gefällt. Man wäscht den Niederschlag aus und kocht ihn mit Barytlösung. Aus dem Filtrat krystallisirt zunächst Baryumplatincyannür und dann Baryumiridiumcyanür (Trennung des Pt vom Ir. MARTIUS). Große, gelbe rhombische Krystalle. Leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol. Sehr beständig.

Cyanosmium. Entspricht dem Platincyannür (CLAUS, J. 1855, 446; MARTIUS, A. 7, 361). — Cyanür. $OsCy_3$ (?). *Bildung.* Beim Erwärmen der Osmiumdoppelycyanüre mit conc. HCl fällt ein dunkelvioletter Niederschlag ($OsCy_3$?) aus, der sehr beständig gegen Säuren ist.

Osmiumcyanwasserstoff $2HCy.OsCy_3$. *Darstellung.* Aus dem Kaliumsalz und conc. Salzsäure (M.). — Farblose, hexagonale Säulen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Starke Säure.

$4KCy.OsCy_3 + 3H_2O$. *Darstellung.* Man löst 1 Thl. Osmiumsäure OsO_4 in conc. Kalilauge auf, giebt $1\frac{1}{4}$ Thl. KCy hinzu, verdampft zur Trockne und erhitzt den Rückstand gedulde, bis er weiß geworden ist. Das Produkt wird mit möglichst wenig kochendem Wasser gewaschen (M.). — Feine, gelbe Krystallblättchen. Ist farblos, wenn es kein $4KCy.FeCy_3$ beigemengt enthält (CLAUS, J. 1861, 328). Isomorph mit gelbem Blutlaugensalz; krystallisirt mit letzterem in jedem Verhältniss zusammen. Ziemlich leicht löslich in kochendem Wasser, unlöslich in Alkohol. Wird durch Chlor total zerlegt, ohne eine dem rothen Blutlaugensalz analoge Verbindung zu liefern.

$2BaCy_2.OsCy_3 + 6H_2O$. *Darstellung.* Aus dem Eisensalze und Barytwasser (M.). — Gelblichgelbe, rhombische Prismen. Leicht löslich in Wasser. — $(2KCy.BaCy_2.OsCy_3 + H_2O (M.)) = 4FeCy_3.3OsCy_3 + xH_2O$. Kaliumosmiumcyanür giebt mit Eisenchlorid einen gelben Niederschlag, der beim Trocknen dunkel-tombakfarben wird. Unlöslich in Wasser.

Cyanpalladium. Cyanür $PdCy_3$. Aus den Palladiumsalzen fällt $HgCy_3$ einen rosenrothen, flockigen Niederschlag, der sich beim Stehen, unter Entwicklung von HCy , heller färbt (BERZELIUS, P. 13, 161). (Unterschied und Trennung des Palladiums vom Platin). Derselbe ist unlöslich in Säuren, löslich in NH_3 , KCy und in starker Salzsäure. — $PdCy_3.2NH_3$. Nadeln, leicht löslich in NH_3 (FERNANDEZ, A. 39, 119).

Palladiumcyanwasserstoff scheint nicht zu existiren. Aus dem Bleipalladiumcyanür wird durch H_2S Schwefelpalladium gefällt; aus dem Baryumdoppelsalz fällt Li_2SO_4 Palladiumcyanür und ebenso aus dem Silbersalz, durch HCl , Chlorsilber und Palladiumcyanür (RÖSSLER, Z. 1866, 177).

$2\text{NH}_4\text{Cy}.\text{PdCy}_2$ (?). Krystallpulver, löslich in heißem Wasser (CROFT, J. 1867, 3 vrgl. RÖSSLER). — $2\text{NaCy}.\text{PdCy}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$. Farblose, monokline Krystalle. — $2\text{KCy}.\text{PdCy}_2$ Krystallisirt mit $1\text{H}_2\text{O}$ in Blättchen und mit $3\text{H}_2\text{O}$ in monoklinen Säulen (RAMMELSB. A. 28, 217). Lässt sich am einfachsten darstellen durch Lösen von schwammigem Pallad in Cyankalium (RÖSSLER, Z. 1866, 178). — Mineralsäuren fallen aus der wässr Lösung Paladiumcyanür. H_2S fällt sogleich Schwefelpalladium. (Unterschied des Palladi vom Platin). Zink scheidet metallisches Palladium aus. — $\text{MgCy}_2.\text{PdCy}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$. — $\text{CaPdCy}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$. — $\text{BaCy}_2.\text{PdCy}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$. GroÙe monokline Krystalle. Wird durch handeln des Kupfersalzes mit Barytwasser erhalten, oder aus Cyanpalladium, BaCO_3 , Blausäure (WESELSKY, B. 2, 590). — Isomorph mit dem entsprechenden Platinsalz $\text{Hg}_2\text{Cy}_2.\text{PdCy}_2$. Weißer Niederschlag. — $\text{PbCy}_2.\text{PdCy}_2$. Weißer Niederschlag. — CuPdCy_2 . Himmelblauer Niederschlag. — $2\text{AgCy}.\text{PdCy}_2$. WeiÙe Fällung. — $(\text{MgCy}_2.\text{PtCy}_2 (\text{MgCy}_2.\text{PdCy}_2) + 14\text{H}_2\text{O})$. Orangerothe, äußerst lösliche Krystalle. Die wässrige Lö ist farblos. Beim Trocknen färbt sich das Salz erst smaragdgrün, dann weiß und zu (bei 200°) citronengelb.

Cyanrhodium. Cyanid RhCy_3 . *Bildung.* Beim Kochen des Kaliumdoppels mit starker Essigsäure (MARTIUS, A. 117, 373). (Unterschied und Trennung des Rhod vom Iridium). — Carminrothes Pulver, löslich in KCy . — $3\text{KCy}.\text{RhCy}_3$. *Darstellung.* das Iridiumsalz (CLAUS, J. 1855, 445). — Monokline Krystalle. Wird von conc. Essig zersetzt. Eine wässrige Lösung des Salzes giebt, mit wenig Essigsäure versetzt, vorübergehende, schwach rosenrothe Färbung. (Unterschied vom Iridiumsalz).

Cyanruthenium. Entspricht dem Eisencyanür (CLAUS, J. 1855, 446).

Ruthencyanwasserstoff $4\text{HCy}.\text{RuCy}_3$. *Darstellung.* Beim Behandeln einer L des Kaliumdoppelcyanürs mit Salzsäure und Aether. — Blättchen, leicht löslich in Wasser Alkohol. Stark sauer. — $4\text{KCy}.\text{RuCy}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$. Farblose, quadratische Tafeln. Isom mit gelbem Blutlaugensalz; krystallisirt in allen Verhältnissen mit diesem Salz zusam Leicht löslich in Wasser. Entwickelt, beim Erhitzen mit Salzsäure, Blausäure und nach längerer Zeit einen tief violettblauen Niederschlag. Chlor scheint eine Cyanbindung ($3\text{KCy}.\text{RuCy}_3$?) zu bilden.

Cyankupfer. Das dem Kupferoxyd entsprechende Cyanid CuCy_2 ist sehr u ständig; schon bei gewöhnlicher Temperatur geht es in das Cyanür Cu_2Cy_2 über. die Doppelcyanide des Cyanids CuCy_2 sind sehr unbeständig; dagegen sind Kup cyanür Cu_2Cy_2 und dessen Doppelverbindungen sehr beständige Körper.

Kupfercyanid. Beim Fällen einer Kupferlösung mit KCy entsteht ein g Niederschlag CuCy_2 (?), der sofort Cyan abgiebt und in grünes Cyanürcyanid über

Kupfercyanür Cu_2Cy_2 entsteht sowohl beim Fällen von Kupferchlorür mit l als auch durch Fällen einer mit SO_2 versetzten Kupferoxydlösung. — Weißes Pulver, löslich in Wasser und in verdünnten Mineralsäuren, löslich in KCy und NH_3 . Lösungen sind farblos. — Lässt sich in sehr glänzenden, farbenspielenden Krystu (monokline Prismen: DAUBER, A. 74, 206) erhalten, durch Zerlegen von in Wasser theiltem Bleikupfercyanür mit nicht überschüssigem Schwefelwasserstoff (WÖHLER 78, 370).

Kupfercyanürcyanid. 1) $\text{CuCy}_2.\text{Cu}_2\text{Cy}_2 + 5\text{H}_2\text{O}$. Der durch KCy aus Kup oxydlösung gefällte gelbe Niederschlag wird beim Stehen grün und krystallinisch. Dem Körper entsteht durch Fällen von Kaliumkupfercyanür mit Kupferoxydlösung (RAMM BERG, A. 28, 217). — Grüne Krystallkörner. Verliert bei 100° Wasser und Cyan wird weiß. Löst sich in NH_3 mit blauer Farbe. — Durch Fällen einer verdün Kupferlösung mit wenig einer verdünnten Kupferlösung erhielt DUFAU (A. 88, einen grünen, krystallinischen Niederschlag von $\text{CuCy}_2.\text{Cu}_2\text{Cy}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Derselbe Kö wurde erhalten beim Einleiten von HCy in mit Wasser angerührtes Kupferoxydhyc LALLEMAND (J. 1864, 300) hält den auf letztere Art dargestellten Niederschlag Cyanid (?) CuCy_2 . — 2) $\text{CuCy}_2.2\text{Cu}_2\text{Cy}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Entsteht bei fast vollständiger Fäll eines Kupferoxydsalzes mit Cyankaliumlösung von mittlerer Concentration (DUFAU) Olivengelbes, amorphes Pulver.

$\text{CuCy}_2.\text{Cu}_2\text{Cy}_2 + 2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$. *Bildung.* Durch Fällen von Kupferoxydlösung NH_4Cy (DUFAU). — Amorph, grün. Aus der Lösung in schwachem Ammoniak krystall grüne Nadeln: $\text{CuCy}_2.\text{Cu}_2\text{Cy}_2 + \text{NH}_3$, und aus der Lösung in gesättigtem Ammoniak b Nadeln oder Blättchen: $\text{CuCy}_2.\text{Cu}_2\text{Cy}_2 + 6\text{NH}_3$. — $\text{CuCy}_2.\text{Cu}_2\text{Cy}_2 + 3\text{NH}_3$ (MILLS, Z. 1862, 5 — $\text{CuCy}_2.2\text{Cu}_2\text{Cy}_2 + 4\text{NH}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ (HILKENKAMP, A. 97, 218); — $\text{CuCy}_2.2\text{Cu}_2\text{Cy}_2 + 4$ (HIKENKAMP): — $\text{CuCy}_2.2\text{Cu}_2\text{Cy}_2 + 6\text{NH}_3$ (SCHIFF, BECCHI, A. 134, 33). — $\text{NH}_4\text{Cy}.\text{Cu}_2$ (LALLEMAND, J. 1864, 301); — $2\text{NH}_4\text{Cy}.\text{Cu}_2\text{Cy}_2$ (DUFAU). — $\text{KCy}.\text{Cu}_2\text{Cy}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (SCH BECCHI, A. 138, 35). Monokline Krystalle, unlöslich in Wasser, löslich in Säuren unter

— $2\text{KCy}.\text{Cu}_2\text{Cy}_2$. Monokline Krystalle (RAMMELSBERG, *Berz. Jahresh.* 18, 165; und 273; LALLEMAND, *J.* 1864, 301); — $6\text{KCy}.\text{Cu}_2\text{Cy}_2$ (RAMMELSBERG). Farblose Ider; — $4\text{KCy}.\text{Cu}_2\text{Cy}_2$ (RAMMELSBERG, *J.* 1847/48, 478). Aus der Lösung der Kaliumcyanure wird durch H_2S kein Schwefelkupfer gefällt (Unterschied und Trennung des vom Kupfer). Frisch gefälltes Schwefelkupfer löst sich in Cyankalium. — $\text{BaCy}_2.\text{Cu}_2\text{Cy}_2$ (WESELSKY, *B.* 2, 590). — $2\text{CdCy}_2.\text{Cu}_2\text{Cy}_2$ (SCHFLER, *A.* 87, 48); — $\text{CdCy}_2.\text{Cu}_2\text{Cy}_2$ (R).

Cyansilber AgCy . Blausäure fällt aus Silberlösungen weißes, käsiges Cyansilber, das am Lichte nicht verändert (Unterschied von AgCl). Spec. Gew. = 3,943 (KE, *J.* 1860, 17); = 3,988 (SCHRÖDER, *B.* 13, 1074). Unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren, leicht löslich in NH_3 und KCy . Die Lösung des Cyansilbers in Cyan wird nicht gefällt durch Alkalien oder Chloride. Beim Erhitzen entweicht nur ein Theil des Cyans gasförmig, der Rest bleibt als Paracyan zurück (RAMMELSBERG, *J.* 48, 485). — Zerfällt mit HCl sofort in Blausäure und AgCl ; mit H_2S entstehen Ag_2S und Ag_2S (vgl. BÉCHAMP, *J.* 1853, 680). Beim Kochen mit NaCl oder HgCl_2 Chlor Silber und NaCy , resp. HgCy_2 . — Geht beim Erhitzen mit Schwefel in Silber über.

Cyanammonium $\text{Cy}.\text{NH}_2$. Monokline Tafeln. Verliert an der Luft sehr schnell Ammoniak (WEITH, *J.* 390). — $\text{NaCy}.\text{AgCy}$. Blätter, löslich in 5 Thln. Wasser von 20° und in 24 Thln. (von 85%) bei 20° (BAUP, *J.* 1858, 234). — $\text{KCy}.\text{AgCy}$. Regelmäßige Oktaëder (RAMMELSBERG, *P.* 38, 376). Löslich in 4 Thln. Wasser bei 20° und in 25 Thln. Alkohol (von 85%) bei 20° (BAUP). Wird durch Mineralsäuren zersetzt (GLASSFORD, NAPIER, *Jahresh.* 25, 294). — $\text{NaCy}.\text{2KCy}.\text{3AgCy}$. Kurze rhomboëdral Prismen, löslich in 1 Thl. Wasser von 15° und in 22 Thln. Alkohol von 17° (BAUP). $\text{HgCy}_2.\text{HgSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ (GEUTHER, *A.* 106, 242). — $\text{AgNO}_3.\text{2AgCy}$ (WÖHLER, *P.* 1, 231).

Cyanguold. Goldcyanür AuCy . *Darstellung*. Man erwärmt Kaliumgoldcyanür mit Wasser, verdunstet zur Trockne und wäscht den Rückstand mit Wasser. (HIMLY, *A.* 137). — Citronengelbes Krystallpulver. Unlöslich in Wasser und Alkohol, löslich in KCy . Zerfällt beim Glühen in Gold und Cyan. Unlöslich in Mineralsäuren; wird von ihnen nicht zersetzt. Wird von H_2S nicht verändert. Löst sich allmählich in Ammonium; aus der Lösung fallen Säuren Schwefelgold.

Doppelcyanüre: HIMLY; LINDBOM, *Bd.* 29, 416. — $\text{NH}_4\text{Cy}.\text{AuCy}$ (H., L.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $\text{NaCy}.\text{AuCy}$ (L.). — $\text{KCy}.\text{AuCy}$. *Darstellung*. Man löst Gold in KCy (H.). Fein vertheiltes Gold löst sich beim Erwärmen mit Cyankaliumlösung (L.). Farblose rhombische Oktaëder. Löslich in 7 Thln. kaltem und in 1 Thl. siedendem Wasser (H.). Sehr wenig löslich in Alkohol. Säuren fallen in der Kälte langsam, rascher beim Erhitzen, Cyanguold. Erst beim Abdampfen ist die Zerlegung eine vollständige. Beim Erwärmen mit HgCl_2 fällt AuCy aus. — Wird zum Vergolden benutzt. $\text{NaCy}.\text{2AuCy} + 3\text{H}_2\text{O}$ (L.). — $\text{SrCy}_2.\text{2AuCy} + 3\text{H}_2\text{O}$ (L.). — $\text{BaCy}_2.\text{2AuCy} + 2\text{H}_2\text{O}$ (L.). — $\text{CaCy}_2.\text{2AuCy}$ (L.). — $\text{CdCy}_2.\text{2AuCy}$ (L.). — $\text{CoCy}_2.\text{2AuCy}$ (L.).

Goldcyanid $\text{AuCy}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ (?) oder vielmehr $\text{AuCy}_2.\text{HCy} + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. *Darstellung*. Man kocht Kaliumdoppelcyanid mit $2\text{HFl}.\text{SiFl}_4$ oder aus dem Silbersalz mit HCl (HIMLY, *A.* 137). — Große farblose Blätter oder Tafeln. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Schmilzt bei 50° . Entwickelt in der Wärme Wasser und Blausäure.

$\text{NaCy}.\text{AuCy} + \text{H}_2\text{O}$ (H.). — $\text{KCy}.\text{AuCy}_2 + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. *Darstellung*. Man trägt völlig Goldchloridlösung in KCy ein (H.). — Große, farblose Tafeln. Leicht löslich in heissem Wasser, wenig in Alkohol. — Chlor und Brom wirken nicht ein, aber mit Jod entsteht $\text{Cy}.\text{J}_2$ (LINDBOM, *Bd.* 29, 416). Verliert alles Wasser erst bei 200° ; zerfällt bei Erhitzen in Cyan und $\text{KCy}.\text{AuCy}$. — Giebt mit Silberlösung einen käsigen Niederschlag ($\text{AgCy}.\text{AuCy}_2$) (?). — $\text{CoCy}_2.\text{2AuCy}_2 + 9\text{H}_2\text{O}$ (LINDBOM).

Additionsprodukte der Goldcyanürdoppelsalze. Kaliumgoldcyanür löst Jod und bildet von $\text{KCy}.\text{AuCy}.\text{J}_2$. Chlor und Brom zerlegen das Additionsprodukt unter Bildung der analogen Verbindungen $\text{KCy}.\text{AuCy}.\text{Cl}_2$, $\text{KCy}.\text{AuCy}.\text{Br}_2$ (BLOMSTRAND, *J. pr.* [2] 3. Salze: LINDBOM, *Bd.* 29, 416. — $\text{NaCy}.\text{AuCy}.\text{Br}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. — $\text{KCy}.\text{AuCy}.\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$; — $\text{NaCy}.\text{Br}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$; — $\text{KCy}.\text{AuCy}.\text{J}_2 + \text{H}_2\text{O}$. — $\text{CaCy}_2.\text{2AuCy}.\text{Br}_2 + 10\text{H}_2\text{O}$; — $\text{CaCy}_2.\text{2AuCy}.\text{H}_2\text{O}$. — $\text{SrCy}_2.\text{2(AuCy}.\text{Cl}_2) + 8\text{H}_2\text{O}$; — $\text{SrCy}_2.\text{2(AuCy}.\text{Br}_2) + 8\text{H}_2\text{O}$; — $\text{SrCy}_2.\text{2AuCy}.\text{H}_2\text{O}$. — $\text{BaCy}_2.\text{2(AuCy}.\text{Cl}_2) + 8\text{H}_2\text{O}$; — $\text{BaCy}_2.\text{2AuCy}.\text{Br}_2 + 10\text{H}_2\text{O}$; — $\text{BaCy}_2.\text{2AuCy}.\text{H}_2\text{O}$. — $\text{ZnCy}_2.\text{2(AuCy}.\text{Cl}_2) + 7\text{H}_2\text{O}$; — $\text{ZnCy}_2.\text{2AuCy}.\text{Br}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$. — $\text{CdCy}_2.\text{2AuCy}.\text{H}_2\text{O}$. — $\text{CoCy}_2.\text{2(AuCy}.\text{Br}_2) + 9\text{H}_2\text{O}$; — $\text{CoCy}_2.\text{2(AuCy}.\text{J}_2) + 10\text{H}_2\text{O}$.

Verbindungen des Cyans.

Cyanogen (gasförmiges) C_2N_2 . *Bildung*. Bei der Einwirkung von Chlor auf wässrige Cyankaliumlösung (BERTHOLLET, GAY-LUSSAC) oder auf Cyanquecksilber (SERULLES, *Berz. Jahresh.*

8, 89; 12, 79). Freies Cyan verbindet sich selbst im Sonnenlicht nicht mit Chlor. — *Darstellung*. Man sättigt eine gesättigte, wässrige Lösung von Cyanquecksilber, zu der man überschüssiges Cyanquecksilber gefügt hat, mit Chlor, lässt verschlossen und im Dunkeln stehen, bis das Chlor verschwunden ist, entfernt durch Schütteln mit Quecksilber etwa noch vorhandenes Chlor und erwärmt dann die Lösung (WÖHLER, A. 73, 220). Bei dieser Operation sollen zuweilen Explosionen vorkommen (WEITH, B. 7, 1745). Es erscheint daher gerathener, Chlor in durch Eis und Kochsalz gekühlte wässrige Blausäure (von 16%) einzuleiten (GAUTHIER, A. 141, 122).

Leicht condensirbares Gas von heftigem, zu Thränen reizendem Geruche. Tension des Dampfes: REGNAULT, J. 1863, 65 u. 67. Erstarrt bei -5 bis -6° (WÜRTZ, A. 79, 284) und siedet bei $+15,5^\circ$ (WÜRTZ; SALET, A. 136, 144), $+12,66^\circ$ (REGNAULT, J. 1863, 70). Dampfdichte = 2,13 (ber. = 2,13) (SALET). Wandelt sich bei längerem Aufbewahren theilweise in Cyanurchlorid Cy_3Cl_3 um. — 1 Vol. Wasser löst 25 Vol. Chlorcyan; die Lösung wird nicht durch $AgNO_3$ gefällt (SERULLAS). 1 Vol. Aether löst 50 Vol., 1 Vol. Alkohol 100 Vol. Chlorcyan. Die alkoholische Lösung zersetzt sich bald und hält dann Kohlensäureester und Carbaminsäureester. Löst sich in Kalilauge unter Bildung von Chlorkalium und Kaliumcyanat. $CyCl + 2KHO = KCl + KCyO + H_2O$. Mit Natriumalkoholat entsteht Cyanätholin $CN.OC_2H_5$. — Mit NH_3 (in ätherischer Lösung) bildet Chlorcyan Salmiak und Cyanamid $CN.NH_2$. — Chlorcyan verbindet sich mit einigen Metallchloriden. Eine Verbindung $2CyCl.CyH$ (WÜRTZ, A. 79, 281) existirt nicht (NARMANN; VOGT, A. 155, 170). — Bildungswärme des Chlorcyans: BERTHELOT, J. 1871, 79; 1874, 114.

$BCl_3.CyCl$. *Darstellung*. Durch Einleiten von $CyCl$ in BCl_3 (MARTIUS, A. 109, 79). — Kleine Prismen. Wird von Wasser heftig zerlegt in HCl , $CyCl$ und $B(OH)_3$. Sublimirt nicht unzersetzt. — $TiCl_4.CyCl$. Citronengelbe Krystalle. Sublimirbar. Raucht sehr stark an der Luft. Wird von Wasser heftig zersetzt unter Abscheidung von $CyCl$. Giebt mit Ammoniakgas eine tief-orangerothe Verbindung (WÖHLER, A. 73, 220). — $SbCl_5.CyCl(?)$ (KLEIN, A. 74, 84). — Verbindung mit Cyanäthyl: S. 222.

Festes Chlorcyan (Cyanurchlorid) Cy_3Cl_3 . *Bildung*. Bei der Einwirkung von trockenem Chlor auf wasserfreie Blausäure an der Sonne (SERULLAS, Berz. Jahresh. 8, 84). Aus Cyanursäure und PCl_5 (BEILSTEIN, A. 116, 357). — *Darstellung*. Man leitet langsam Chlorgas durch eine Auflösung von 1 Thl. Blausäure in 4 Thln. wasserfreiem Aether, unter Abkühlen, und lässt 24 Stunden lang stehen (GAUTHIER, A. 141, 124).

Monokline (?) Krystalle. Schmelzp.: 145° (GAUTHIER). Siedep.: 190° (SERULLAS). Spec. Gew. = 1,32 (S.). Dampfdichte = 6,35 (ber. = 6,39) (BINEAU, Berz. Jahresh. 19, 195). Riecht heftig nach Mäuseexcrementen. Sehr giftig. Wird von kaltem Wasser sehr langsam zerlegt, rascher durch Alkalien, dabei in HCl und Cyanursäure zerfallend. Löst sich leicht und unzersetzt in Alkohol und Aether.

Bromcyan $CNBr$. *Bildung und Darstellung* wie bei Chlorcyan (SERULLAS, Berz. Jahresh. 8, 94). — Zu seiner Darstellung gießt man in mit Eis gekühlte wässrige Blausäure Brom oder benutzt eine ebenso abgekühlte Cyankaliumlösung (LANGLOIS, A. Spl. 1, 384).

Nadeln oder Würfel von heftigem Geruche. Löslich in Wasser und Alkohol. Sehr giftig. Schmelzp.: 4° (LÖWIG); 16° (SERULLAS). Siedep.: über 40° (BINEAU, Berz. Jahresh. 19, 195). Bildungswärme: BERTHELOT, J. 1871, 80.

Cyanurbromid Cy_3Br_3 . *Bildung*. Aus wasserfreier Blausäure und Brom (?) (SERULLAS, P. 14, 446). Beim Erhitzen von Bromcyan für sich oder mit absolutem Aether auf $130-140^\circ$ (EGHIS, B. 2, 159). — Amorphes, weißes Pulver. Schmilzt über 300° . Unlöslich in Benzol und absolutem Alkohol, kaum löslich in wasserfreiem Aether. Nicht unzersetzt flüchtig. Zerfällt mit Wasser bei 100° in HBr und Cyanursäure.

Jodcyan CNJ . *Vorkommen*. Kommt zuweilen im käuflichen Jod vor (SCARLAS u. A., J. 1847/48, 380; 1849, 251; 1871, 224). — *Darstellung*. Man übergießt 1 Thl. fein geriebenes Cyanquecksilber mit einer Lösung von 2 Thln. Jod in Aether (LINNEMANN, A. 124, 36). — Lange, farblose Nadeln. Krystallisirt aus Aether oder absolutem Alkohol in kleinen vierseitigen Tafeln (HERZOG, J. 1850, 354). Riecht stechend. Sehr giftig. Löslich in Wasser, leichter in Alkohol und noch leichter in Aether. Diese Lösungen werden durch Silberlösung nicht gefällt (WÖHLER, Berz. Jahresh. 2, 75; SERULLAS, Berz. Jahresh. 5, 66). Löst sich in Kalilauge unter Bildung von KCy , KJ und KJO_3 . Mit wässrigem Schwefelwasserstoff tritt Umsetzung in Schwefel, HJ und HCy ein. — Löst sich in Alkalisulfaten unter Bildung von HCy und HJ (STRECKER, A. 148, 95). $K_2SO_4 + CyJ + H_2O = HJ + CyH + K_2SO_4$. — Es ist noch nicht gelungen, das Jodcyan zu polymerisiren. — Bildungswärme des Jodcyans: BERTHELOT, J. 1871, 79; 1874, 114.

$KJ.4CyJ + 4H_2O$. *Bildung*. Beim Eintragen von (2 At.) Jod in eine Lösung von (1 Mol. — 1 Thl.) KCy in (2 Thln.) Wasser scheiden sich lange, farblose, prismatische Nadeln ab (LANGLOIS, A. ch. [3] 60, 220). Dieselben sind sehr unbeständig und geben

r — KJ, an Aether — CyJ ab. Schmelzp.: 90° . Beim Verdunsten der ätherischen in der Luft bilden sich an CyJ reichere, dickere Krystalle: $\text{KJ} \cdot 4\text{CyJ} + 4\text{H}_2\text{O}$. Krystalle entwickeln bei 95° Jodcyan und schmelzen dann bei $120\text{--}130^{\circ}$.

Säure (Isocyansäure, Carbimid) $\text{CO} \cdot \text{NH}$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Harnstoff (WÖHLER, LIEBIG, *Berz. Jahresb.* 11, 84); beim Erwärmen von Harnstoffphosphorsäureanhydrid (WELTZIEN, *A.* 107, 219). Kaliumcyanat entsteht beim Glühen mit Braunstein (WÖHLER, *Berz. Jahresb.* 3, 78; 4, 92) oder bei der Elektrolyse von Kalium (KOLBE, *A.* 64, 237); beim Einleiten von Cyan in Kalilauge oder beim Einleiten von Potasche in Cyangas (WÖHLER); beim Einleiten von Chlorcyan in Kalilauge; beim Einleiten von carbaminsaurem Kali (DRECHSEL, *J. pr.* [2] 16, 196). — *Darstellung.* Man leitet Cyansäure im Kohlensäurestrom in einem rechtwinklig gebogenen Rohr. Zunächst wird das Knie erhitzt und dann von diesem aus das übrige Rohr. (A. 114, 165). Der entwickelte Dampf wird in ein Kältegemisch geleitet. — Sehr stechend nach Eisessig riechende Flüssigkeit. Der Dampf reizt stark zu Thränen. Wenn der flüssigen Säure auf die Hand gebracht, erzeugt, unter heftigen Schmerzen, eine Blase. — Cyansäure wandelt sich bei 0° innerhalb einer Stunde ruhig in das isomere Cyamelid um. Nimmt man die flüssige Säure aus dem Kältegemisch, erfolgt die Umwandlung explosionsartig (WÖHLER, LIEBIG). Spec. Gew. = 1,140 bis 1,1558 bei -20° . Dampfdichte = 1,50 (ber. = 1,49) (TROOST, HAUTEFEUILLE, *J.* 1869, 114). Bei der Umwandlung von Cyansäure in Cyamelid entwickelt 1 g Cyansäure 2290 Wärmeeinheiten (TROOST, HAUTEFEUILLE, *J.* 1869, 101). — Cyansäure löst sich in Wasser, die Lösung hält sich um so besser, je verdünnter sie ist; oberhalb 0° wässrige Lösung rasch in Kohlensäure und Ammoniak. $\text{CO} \cdot \text{NH} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{NH}_3$. In Alkoholen löst sich Cyansäure unter Bildung von Allophanensäureestern (LIEBIG, *A.* 45, 357). Dabei verbinden sich jedesmal 2 Mol. Cyansäure mit 1 Mol. eines ein- oder mehratomigen Alkohols (BAEYER). Mit Aldehyd $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ vereinigt sich Cyansäure zu Trigenal. Cyansäure Alkalien (mit Ausnahme von NH_4CNO) vertragen Dunkelrothgluth, zerfallen aber beim Kochen mit Wasser in NH_3 und Carbonate. Das Kalisalz wandelt sich beim Erwärmen der wässrigen Lösung in Harnstoff um. In feinen Nadeln gehen die Cyanate der primären und sekundären Basen in die isomeren, sublimirbaren Harnstoffe über. Die Cyanate tertiärer Basen sind keiner analogen Umwandlung fähig. Äthylphosphin führt Cyansäure in Cyanursäure und Cyansäureäther in Cyanuräther über (HOFMANN, *A. Spl.* 1, 58). — Die cyansauren Erden, Thalliumcyanat und ähnlich alle Cyanate der schweren Metalle zerfallen beim Erhitzen in CO_2 und Metallsalze (DRECHSEL, *J. pr.* [2] 16, 208). $\text{Ca}(\text{CNO})_2 = \text{CaN} \cdot \text{CN} + \text{CO}_2$.

H.HCl. *Bildung.* Beim Ueberleiten von trockenem Salzsäuregas über Kaliumcyanat (A. 45, 357). — Stark rauchende Flüssigkeit. Zerfällt beim Erwärmen in HCl und NH_4Cl . Wird von Wasser sofort in CO_2 und NH_4Cl zerlegt. Liefert mit Alkohol HCl und Cyamelid. Bei gewöhnlicher Temperatur setzt sich die Verbindung allmählich in NH_4Cl und Cyamelid um.

ON. *Bildung.* Aus dem Kaliumsalz und $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. — Leicht löslich in Wasser. Setzt sich beim Stehen langsam, beim Erwärmen rasch in Harnstoff über.

Darstellung. Man schmilzt 8 Thle. entwässertes Blutlaugensalz mit 3 Thln. Potasche zusammen, lässt etwas erkalten und giebt der noch flüssigen Masse allmählich 1 Thle. Mennige hinzu. Dann kommt der Tiegel wieder ins Feuer, man rührt um, reibt ab und gießt das geschmolzene Kaliumcyanat ab (CLEMM, *A.* 66, 382). — (61, 789) verwendet 850 g Blutlaugensalz, 318 g K_2CO_3 und setzt alle 10 Minuten 10 g (total 1900 g) Mennige hinzu. Nach dem letzten Zusatz von Mennige erhält man Masse noch 1/2 Stunde lang im Schmelzen. Das ausgegossene Kaliumcyanat wird bei 86° ausgekocht. — CHICHESTER (*J.* 1875, 238) empfiehlt, 4 Thle. trocknes Blutlaugensalz mit 3 Thln. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ zu mengen und allmählich in einen schwach rothglühenden Trichter zu tragen. — Kleine Blättchen und Nadeln. Spec. Gew. = 2,048 (MENDIS, *J.* 1860, 156) (SCHRÖDER, *B.* 12, 563). Leicht löslich in Wasser, wenig in kaltem, wässrigem unlöslich in absolutem Alkohol. Die wässrige Lösung zersetzt sich beim Stehen unter Entwicklung von NH_3 und K_2CO_3 . — H_2S über das erhitzte Salz geleitet, erzeugt K_2S , KCNS und K_2CS_3 (WÖHLER; JAQUEMIN, *J.* 1860, 239). — Natriumamalgam führt eine durch Natrium gehaltene Lösung von Kaliumcyanat in Formamid $\text{CHO} \cdot \text{NH}_2$ über (BARANOW, *J.* 1871, 114). — Bildungswärme des Kaliumcyanats: BERTHELOT, *J.* 1871, 79; 1874, 114. — Wärmewärme = 5,17 große Calor. BERTHELOT, *J.* 1873, 77.

O₂. *Darstellung.* Man fällt eine mit Baryumacetat versetzte Lösung von Kaliumcyanat mit Alkohol. — Feine Nadeln. Löslich in Wasser. — $\text{Ti}(\text{CNO})_3$ (KUHLMANN, *A.* 126, 76).

in Handbuch.

— $\text{Pb}(\text{CNO})_2$. Krystallinischer Niederschlag, wenig löslich in kochendem Wasser. Das trockne Salz ist sehr beständig und eignet sich daher sehr gut zum Aufbewahren von Cyansäure. Mit Ammoniumsulfat behandelt, liefert es leicht reinen Harnstoff. Zu seiner Darstellung fällt man das rohe Kaliumcyanat mit $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ (zur Entfernung von K_2CO_3) und das Filtrat davon mit $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (WILLIAMS, Z. 1868, 352). — $\text{Co}(\text{CNO})_2 \cdot 2\text{KCNO}$ (BLOMSTRAND, J. pr. [2] 3, 206). — Ag.CNO . Weißer Niederschlag. Spec. Gew. = 4,004 (MENDIUS, J. 1860, 17). Wenig löslich in kochendem Wasser. Leicht löslich in NH_3 ; aus der Lösung krystallisiren Blättchen einer wenig beständigen Verbindung von Silbercyanat mit NH_3 (WÖHLER). Löslich in verd. Salpetersäure unter Zersetzung. Trocknes Salzsäuregas scheidet unter Erhitzung Cyansäure ab, die sofort in Cyamelid übergeht, wenn nicht für Abkühlung gesorgt wird.

Isocyansäureäther (Cyansäureäther von WÜRTZ). R.N.CO . *Bildung*. Bei der Destillation von ätherschwefelsaurem Kalium mit Kaliumcyanat. Daneben entstehen durch Polymerisation, Cyanursäureäther (WÜRTZ, A. ch. [3] 42, 43). Bei der Oxydation der Isonitrile mit HgO (GAUTIER, A. 149, 313). Rasch werden die Aether erhalten durch Behandeln von Silbercyanat mit Alkyljodüren bei niedriger Temperatur. Die Isocyansäureäther sind leicht flüchtige, heftig und erstickend riechende Flüssigkeiten, die sehr reaktionsfähig sind. Beim Aufbewahren wandeln sie sich, zuweilen schon nach einigen Tagen, in die isomeren Cyanursäureäther um. Beim Kochen mit Kali zerfallen sie in CO und primäre Alkoholbasen. $\text{C}_2\text{H}_5.\text{N.CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_2\text{H}_5.\text{NH}_2 + \text{CO}_2$. — Mit Wasser liefern sie CO_2 und (symmetrische) disubstituirte Harnstoffe. $2\text{C}_2\text{H}_5.\text{N.CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + (\text{C}_2\text{H}_5.\text{NH}_2)_2.\text{CO}$. Mit Alkoholen verbinden sie sich direkt zu substituirten Carbonsäureestern. $\text{C}_2\text{H}_5.\text{N.CO} + \text{C}_2\text{H}_5.\text{OH} = \text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5).\text{CO.OCC}_2\text{H}_5$. Organische Säuren bewirken Spaltung in CO_2 und substituirte Säureamide. $\text{C}_2\text{H}_5.\text{N.CO} + \text{C}_2\text{H}_5\text{O.OH} = \text{CO}_2 + \text{C}_2\text{H}_5.\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})\text{H}$. — Mit Säureanhydriden erhält man tertiäre Säureamide: $\text{C}_2\text{H}_5.\text{N.CO} + (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{C}_2\text{H}_5.\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2$. — Mit NH_3 , primären und sekundären (aber nicht mit tertiären) Basen verbinden sich die Isocyansäureäther zu substituirten Harnstoffen. $\text{C}_2\text{H}_5.\text{N.CO} + (\text{C}_2\text{H}_5)_2.\text{NH} = (\text{C}_2\text{H}_5)\text{NH.CO.N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$.

Methyläther $\text{CH}_3.\text{N.CO}$. *Darstellung*. Durch Destillation einer innigen Mischung von 1 Thl. KCNO mit 2 Thln. $\text{CH}_3.\text{KSO}_4$ (WÜRTZ). — Siedep.: $43-45^\circ$ (GAUTIER, A. 149, 313).

Aethyläther $\text{C}_2\text{H}_5.\text{N.CO}$. Siedep.: 60° . Spec. Gew. = 0,8981 (WÜRTZ). Der völlig reine Aether hält sich jahrelang unverändert. Das (von WÜRTZ beobachtete) Verhalten des Aethers gegen Kali, Alkohol, Essigsäure, NH_3 , Basen und Essigsäureanhydrid ist oben beschrieben. Natriumäthylat wirkt heftig ein und wandelt den Isocyansäureäther größtentheils in Cyanursäureäther um (HOFMANN, J. 1861, 515, vgl. A. 103, 353; 115, 275). — Triäthylamin verbindet sich, selbst bei 200° , nicht mit Isocyansäureäther. Lange Zeit damit in Berührung, geht Letzterer in Cyanursäureäther über (HOFMANN, J. 1862, 335).

$\text{C}_2\text{H}_5.\text{N.CO.HCl}$. *Bildung*. Beim Einleiten von Salzsäuregas in Isocyansäureäther oder beim Destilliren von salzsaurem Diäthylharnstoff. $(\text{C}_2\text{H}_5.\text{NH}_2)_2.\text{CO} + 2\text{HCl} = \text{C}_2\text{H}_5.\text{N.CO.HCl} + \text{C}_2\text{H}_5.\text{NH}_2.\text{HCl}$ (HABICH, LIMPRICHT, A. 109, 107). — Stechend riechende Flüssigkeit, deren Dampf die Augen stark zu Thränen reizt. Siedep.: 95° (H., L.); $108-112^\circ$ (GAL. Bl. 6, 435). Wird von Wasser heftig zersetzt in CO_2 und salzsaures Aethylamin. — $\text{C}_2\text{H}_5.\text{N.CO.HBr}$. Flüssig. Siedep.: $118-122^\circ$ (GAL).

Isobutyläther $\text{C}_4\text{H}_9.\text{N.CO}$. *Bildung*. Bei der Destillation von Isobutyljodid auf Sand und Silbercyanat (BRAUNER, B. 12, 1877). — Siedep.: 110° .

Isocyanat des tertiären Butyls $(\text{CH}_3)_3\text{C.N.CO}$. *Bildung*. Isobutyljodid wirkt auf trocknes Silbercyanat heftig ein und erzeugt nur wenig Isobutylcyanat, sondern tertiäres Butylcyanat, mit Isobutylen, ferner Cyansäure, Cyanursäure und polymeres Butylcyanat (BRAUNER, B. 12, 1874). — Aromatisch, hintennach stechend riechende Flüssigkeit. Siedep.: $85,5^\circ$ (cor.); spec. Gew. = 0,8676 bei 0° . Bleibt bei -25° flüssig. Wird von Triäthylphosphin nicht polymerisirt. Spaltet sich bei längerem Erhitzen auf vollständig in Isobutylen und Cyansäure. Giebt beim Behandeln mit Kali oder Salzsäure Trimethylcarbylamin $(\text{CH}_3)_3\text{C.NH}_2$.

Polymeres (Iso — ?) butylisocyanat $(\text{C}_4\text{H}_9.\text{N.CO})_x$. *Bildung*. Bei der Einwirkung von Isobutyljodid auf Silbercyanat. Bleibt beim Abdestilliren des Butylisocyanats zurück und wird dem Rückstande durch Aether entzogen (BRAUNER, B. 12, 1876). — Unangenehm riechende, bräunliche, krystallinische, zähe Masse.

Isoamyläther $\text{C}_5\text{H}_{11}.\text{N.CO}$. Siedep.: 100° (WÜRTZ, J. 1849, 428). Siedep.: $134-135^\circ$ (CUSTER, B. 12, 1330). Leichter als Wasser und darin unlöslich. Wird von einer ätherischen Triäthylphosphinlösung zu Isocyanurat $(\text{C}_5\text{H}_{11}.\text{N.CO})_3$ polymerisirt (C.).

Hexyläther $\text{C}_6\text{H}_{13}.\text{N.CO}$. Siedet oberhalb 100° (CAHOUS, PELOTZE, J. 1863, 35).

Allyläther $\text{C}_3\text{H}_5.\text{N.CO}$. Siedep.: 82° (CAHOUS, HOFMANN, A. 102, 297).

Normale Cyansäure CN.OH.

Im freien Zustande unbekannt; es sind nur Aether bekannt, denen die rationelle Formel CN.OR zukommt. Diese Aether entstehen bei der Einwirkung von Chlorcyan auf Natriumalkoholate. Sie unterscheiden sich von den isomeren Isocyansäureäthern durch ihren schwachen, aromatischen Geruch, eine geringe Flüchtigkeit und ihr Verhalten gegen Kali und Salzsäure, wobei Cyansäure, resp. Cyanursäure gebildet wird.

Cyansaures Methyl CN.OCH₃. *Darstellung.* Beim Einleiten von Chlorcyan in eine Lösung von 1 Thl. Natrium in 20 Thln. reinem Holzgeist (HOFMANN, OLSHAUSEN, B. 3, 271). — Flüssig. Erstarrt nach einiger Zeit, zuweilen sehr bald, und hält dann Cyanursäuremethylether und Amidocyanursäuredimethylether.

Cyansaures Aethyl (Cyanätholin) CN.OC₂H₅. *Darstellung.* Man leitet CyCl in eine Lösung von Natrium in absolutem Alkohol, destillirt die vom NaCl abgegangene Flüssigkeit in dem Wasserbade und wäscht den Rückstand mit Wasser (CLOEZ, A. 102, 355). — Flüssig. Zersetzt sich nicht unzersetzt. Spec. Gew. = 1,1271 bei 15°. Unlöslich in Wasser, in jedem Verhältnisse mischbar mit Alkohol oder Aether. — Wandelt sich beim Stehen um in Cyanursäureäther und Diamidocyanursäureäthylether (HOFMANN, OLSHAUSEN, B. 3, 274). — Zerfällt mit Kali in Alkohol und Kaliumcyanat, das sich bald in cyanursaures Kali umwandelt. Beim Einleiten von Salzsäuregas tritt Spaltung in C₂H₅Cl und Cyanursäure (N₂H₂O₃) ein (GAL, Bl. 6, 439).

Isocamyläther CN.OC₃H₁₁. Siedet unter Zersetzung bei etwa 200° (HOFMANN, OLSHAUSEN, B. 3, 275).

Cyamolid (unlösliche Cyansäure) (CN.OH)_x. *Bildung.* Cyansäure wandelt sich nach in Cyamolid um. Entsteht bei gelindem Erwärmen eines Gemisches gleicher Theile Kaliumcyanat und Oxalsäure (LIEBIG, WÖHLER, Berz. Jahresh. 11, 86). — Weisses, amorphes Pulver. Unlöslich in Wasser und verdünnten Mineralsäuren. Geht beim Destilliren in Cyansäure über. Löslich in Kalilauge; die Lösung liefert beim Eindampfen cyanursaures Kali. — Giebt beim Erwärmen mit conc. Schwefelsäure erst Cyanursäure (WELTZIEN, L. 132, 222) und dann CO₂ und NH₃ (L., W.).

Cyanursäure (Tricarbinimid) C₃N₃H₃O₃ + 2H₂O = CO₂ + NH₃ + 2H₂O.

Bildung. Aus festem Chlorcyan und Wasser (SERULLAS, Berz. Jahresh. 9, 86); beim Erhitzen von Harnsäure (SCHEELE; WÖHLER, Berz. Jahresh. 10, 82) oder von Harnstoff (WÖHLER). Beim Erhitzen der Säureverbindungen des Harnstoffes (DE VRY, A. 61, 249; CLOEZE, A. 44, 106; WIEDEMANN, A. 68, 324 u. s. w.); beim Erwärmen von Cyamolid mit conc. Schwefelsäure (WELTZIEN); in kleiner Menge bei der Einwirkung von HCl auf COCl₂ (BOUCHARDAT, A. 154, 354). Beim Erhitzen von Xanthogenamid (DEBUS, L. 72, 20). Bei der Einwirkung von Säuren (HCl) auf Melam, Melamin, Ammelin, Ammelon, Mellonwasserstoffsäure, Pseudoschwefelcyan, Thioprussiansäuren (CLAUS). Bei der Oxydation von Guanamid mit Salpetersäure (NENCK). — Die Cyanursäure entspricht, dem Verhalten ihrer Salze und Aether nach, der gewöhnlichen oder Isocyansäure. Sie müsste daher Isocyannursäure genannt werden. Da aber dieser Name bereits einige Zeit für Fulminursäure in Gebrauch war, so scheint es gerathen, den altgewohnten Namen Cyanursäure für die Säure beizubehalten. Rationeller wäre die Bezeichnung Tricarbinimid. — *Darstellung.* Man leitet in geschmolzenen Harnstoff Chlorgas (WURTZ, A. 64, 307). Das Produkt wird mit kaltem Wasser gewaschen. Zur Reinigung löst man die Säure in verdünnter Natronlauge, erhitzt zum Kochen und giebt allmählich Kaliumpermanganatlösung hinzu. Die filtrirte Lösung wird mit HCl angesäuert (GÖSSMANN, A. 99, 375). Oder man löst die Säure in conc. Schwefelsäure, entfärbt durch Zutropfen von Salpetersäure und fällt mit Wasser (LIEBIG, WÖHLER, Berz. Jahresh. 11, 83). Man löst in conc. H₂SO₄, verläutet die Lösung mit einem 20—30fachen Volum Wasser, erhält einige Tage lang nahe am Sieden und dampft ab.

Krystallisirt aus Wasser (mit 2H₂O) in monoklinen Säulen (SCHABUS, J. 1854, 375; FRIESTEIN, J. 1856, 436); aus conc. Salzsäure oder Schwefelsäure in wasserfreien Quadratkristallen (WÖHLER, Berz. Jahresh. 10, 83; VOIT, A. 132, 222). Spec. Gew. = 1,768 (bei 0°); = 2,500 (bei 19°); = 2,228 (bei 21°); = 1,725 (bei 48°) (TROOST, HAUTEFEUILLE, J. 1859, 99); = 1,722—1,735 (SCHRÖDER, B. 13, 1072). Die wasserhaltigen Krystalle verdampfen an der Luft. Löslich in etwa 40 Thle. kaltem Wasser, leichter in heissem Alkohol. 1 Thle. Alkohol von 22° lösen 0,349 Thle. Säure (HERZIG, B. 12, 175). Zerfällt bei trocknen Destillation in Cyansäure; die krystallwasserhaltige Säure entwickelt dabei natürlich CO₂ und NH₃. Unzersetzt löslich in Vitriolöl; zerfällt nur bei längerem Erhitzen mit dieser Säure in CO₂ und NH₃. Wird von conc. Salpetersäure, bei kurzem

Kochen, nicht angegriffen. — Giebt beim Behandeln mit PCl_5 festes Chlorcyan (BEILSTEIN). — Dreibasische Säure; bildet aber vorzugsweise ein- und zweibasische. 1 g Cyanursäure entwickelt beim Verbrennen 1940 Wärmeeinheiten (TROOST, HAUTE J. 1869, 101).

Reaktionen: Verhalten in der Hitze (Bildung von Cyansäure, am Geruche bekannt). — Man erwärmt die wässrige Lösung der Säure mit conc. Natronlauge auf ein Glas. Es scheiden sich feine Nadeln des Salzes $\text{Na}_3\text{C}_3\text{N}_3\text{O}_3$ aus, welche beim Erhitzen verschwinden, wenn die Lösung nicht allzu concentrirt war (HOFMANN, B. 3, 3). Beim Vermischen einer Lösung der Säure in sehr verdünntem Ammoniak mit der von CuSO_4 in sehr verd. Ammoniak entsteht in der Wärme ein amethystfarbener Niederschlag (WÖHLER).

Salze: WÖHLER, A. 62, 241. — $\text{K}_3\text{C}_3\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_3$. Würfel; sehr schwer löslich in Wasser. Geht beim Schmelzen mit Kali in Kaliumisocyanat über (LIEBIG, WÖHLER, *Berz. J.* 166); — $\text{K}_2\text{C}_3\text{HN}_3\text{O}_3$. Feine Nadeln. In Wasser leichter löslich als das einbasische Salz. Aus der wässrigen Lösung krystallisirt beim Eindampfen das Salz $\text{K}_2\text{C}_3\text{HN}_3\text{O}_3$ (WÖHLER). $\text{K}_2\text{C}_3\text{HN}_3\text{O}_3$ zerfällt beim Erhitzen in Isocyansäure und Kaliumisocyanat (A. 26, 122). — $\text{Ba}(\text{C}_3\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. Krystallinischer Niederschlag. Verliert erst alles Wasser; — $\text{Ba}_2\text{C}_3\text{HN}_3\text{O}_3 + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Krystallinischer Niederschlag. — $\text{Pb}_3(\text{C}_3\text{N}_3\text{O}_3)_2$. Krystallinischer Niederschlag, der beim Erhitzen im Wasserstoffstrome zerfällt in Harnstoff und Blei. — $\text{Cu}_2\text{C}_3\text{HN}_3\text{O}_3 \cdot 2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$. Kleine amethystrothe Krystalle, löslich in Ammoniak; — $\text{Cu}(\text{C}_3\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_3)_2 + 2\text{NH}_3$. Entsteht beim Füllen einer heißen Cyanursäurelösung mit ammoniakalischer Kupferlösung. — Braune Blätter (WIEDEMAN, A. 324). — $\text{Ag}_2\text{C}_3\text{HN}_3\text{O}_3$. Durch Vermischen heißer Lösungen von Cyanursäure und Silber in Gegenwart freier Essigsäure. — Krystallpulver; unlöslich in Wasser und Essig. — $\text{Ag}_3\text{C}_3\text{N}_3\text{O}_3$. Beim Füllen einer heißen Lösung von Cyanursäure und AgNO_3 mit A. Niederschlag, unlöslich in Wasser (W.; LIEBIG, A. 26, 123; DEBUS, A. 72, 21); — $\text{Ag}_2\text{C}_3\text{HN}_3\text{O}_3$. Entsteht durch Digeriren des Salzes $\text{Ag}_2\text{C}_3\text{HN}_3\text{O}_3$ mit NH_3 . Unlöslich in Ammoniak; — $\text{Ag}_2(\text{NH}_4)_2(\text{C}_3\text{N}_3\text{O}_3)_2$ (?); — $\text{Ag}_4\text{Pb}(\text{C}_3\text{N}_3\text{O}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$.

Cyanursäureäther. Dieselben werden durch Destillation von Kalium mit ätherschwefelsaurem Kalium bereitet (WÜRTZ, A. ch. [3] 42, 57). Sie entstehen in kleiner Menge bei der Destillation von Kaliumcyanat mit ätherschwefelsaurem Kalium. Die Aether der Cyansäure CNOR wandeln sich, namentlich im unreinen Zustande, in Cyanursäureäther um. — Die Cyanursäureäther sind krystallinisch, unzersetzbar und geruchlos. Beim Kochen mit Alkalien zerfallen sie, ganz wie die Isocyanatäther, in CO_2 und Alkoholbasen (WÜRTZ).

Methyläther $\text{C}_6\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_3 = (\text{CH}_3)_3\text{C}_3\text{N}_3\text{O}_3$. Prismen. Schmelzp.: $175-176^\circ$; 274° . Löslich in Alkohol, unlöslich in kaltem Wasser, etwas löslich in siedendem. — Der ölige Cyansäuremethyläther CN.OCH_3 wandelt sich beim Stehen in einen festen Körper um, der bei 132° schmilzt und beim Behandeln mit Kali in Holzgas und Cyanursäure zerfällt. Wird derselbe destillirt, so geht er in den bei 175° schmelzenden Cyanursäuremethyläther über (HOFMANN, OLSHAUSEN, B. 3, 271).

Verbindungen mit Formamid (GAUTIER, A. 149, 313). $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{N}_4\text{O}_4 = (\text{CH}_3)_3\text{C}_3\text{N}_3\text{O}_3 + \text{N}(\text{CHO})\text{H}_2$. **Bildung.** Beim Erwärmen von Isoacetonitril NC.CH_3 mit Quecksilberoxyd zuletzt auf 160° . $4\text{NC.CH}_3 + 5\text{O} = \text{C}_7\text{H}_{11}\text{N}_4\text{O}_4 + \text{CO}$. — Blätter (aus Wasser). Schmilzt und sublimirt theilweise bei 175° . Zersetzt sich bei 250° . Löslich in Wasser, Alkohol, Aether. Entwickelt beim Kochen mit Kalilauge kein Ammoniak.

$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_5 = (\text{CH}_3)_3\text{C}_3\text{N}_3\text{O}_3 + \text{N}(\text{CHO})_2\text{H}$. **Bildung.** Beim Behandeln einer ätherischen Lösung von Isoacetonitril mit Quecksilberoxyd. $4\text{NC.CH}_3 + \text{O}_5 = \text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_5$. — K. Schmelzp.: 163° ; Siedep.: 168° (bei 24 mm).

Aethyläther $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_3 = (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{C}_3\text{N}_3\text{O}_3$. **Bildung.** Bei der Destillation von Cyansäuremethyläther oder cyanursaurem Kalium mit äthylschwefelsaurem Kalium (WÜRTZ). — Erwärmen von cyanursaurem Silber ($\text{Ag}_2\text{C}_3\text{HN}_3\text{O}_3$ oder $\text{Ag}_3\text{C}_3\text{N}_3\text{O}_3$) mit Jodäthyl auf 120° (HABICH, LIMPRICHT, A. 109, 102). Die Verbindungen von Isocyansäureäther mit HCl oder HBr zerfallen, beim Erhitzen im Rohr auf 100° , in HCl , resp. HBr und Aethyläther (GAILLARD, A. 137, 28). — Rhombische Prismen (RAMMELSBURG, J. 1857, 273). Schmelzp.: 95° ; Siedep.: 276° . Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Ziemlich leicht löslich in Wasser, leicht in starkem Alkohol und in Säuren. Wird von PCl_5 in der Wärme angegriffen. Zerfällt beim Behandeln mit Alkalien nicht sofort in CO_2 und Aethyläther, beim Erwärmen mit Barytwasser tritt Spaltung in CO_2 und Triäthylbiuret $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ ein. — Beim Erhitzen mit Natriumalkoholat werden Aethylen, Aethylamin, Triäthylguanidin $\text{C}_7\text{H}_{17}\text{N}_3$ und Triäthylbiuret gebildet (HOFMANN, J. 1861, 516).

Tetrachlorocyanuräther $\text{C}_3\text{H}_3\text{Cl}_4\text{N}_3\text{O}_3$. **Bildung.** Beim Einleiten von Chlor in

itzten Cyanuräther (HABICH, LIMPRICHT, A. 109, 109). — Fest, zuweilen kry-
Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. Die Lösung giebt mit AgNO_3
erschlag. — Wird von alkoholischem Kali schon in der Kälte zerlegt in CO_2 ,
nen zähen Körper $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{Cl}_2\text{N}_3\text{O}_3 \cdot \text{C}_5\text{H}_{11}\text{Cl}_2\text{N}_3\text{O}_3 + 4\text{KOH} = \text{C}_5\text{H}_{11}\text{Cl}_2\text{N}_3\text{O}_3 +$
 $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$.

loyanursäure $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_3 = (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{H}(\text{C}_2\text{N}_3\text{O}_3)$. *Bildung.* Entsteht als
kt bei der Darstellung von Cyanuräther und bleibt beim Umkrystallisiren des
der Mutterlauge (HABICH, LIMPRICHT, A. 109, 112). — Beim Erhitzen von
hem) Diäthylharnstoff (WÜRTZ, J. 1856, 700). — *Darstellung.* Die alkoholische
les Cyanuräthers wird verdunstet, und der Rückstand so lange mit Baryt gekocht, als
entweichen. Dann sättigt man mit CO_2 und verdunstet, wobei zunächst öliges
t sich ausscheidet und dann Rinden von diäthylcyanursaurem Baryum, die man mit
ht und dann mit H_2SO_4 zerlegt (H., L.).

nale Säulen. Schmelzp.: 173° . Leicht löslich in Alkohol, Aether und heißem
wer in kaltem Wasser. Unzersetzt flüchtig. Leicht löslich in NH_3 , festen
d Baryt und daraus unverändert auskrystallisirend. Wird von Kalilauge oder
schwer angegriffen: beim Erhitzen damit im Rohr auf 100° wird nur ein
, und Aethylamin zerlegt. Das Bleisalz giebt beim Destilliren mit $\text{C}_2\text{H}_5\text{KSO}_4$
— $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_3\text{O}_3\text{Ag}$. Nadeln. Wird durch Fällen der Säure mit ammoniakalischer
erhalten. Giebt beim Erhitzen ein Sublimat von Diäthylcyanursäure. — Die
che Lösung der Säure giebt mit Kupferacetat einen rosenrothen, mit Bleilösung
en Niederschlag.

rsaures Oxamethan — s. Oxalursäureester.

e Cyanursäuren. *Bildung.* Beim Erhitzen von Hexabromaceton mit
ntstehen 2 isomere Cyanursäuren: die α -Säure bildet sich vornehmlich in
peratur, die β -Säure bei etwas niedriger Temperatur (HERZIG, B. 12, 170).

ursäure $\text{C}_3\text{N}_3\text{H}_3\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$. *Darstellung.* Man erhitzt in einer Retorte, im
ome, ein Gemenge von 1 Thl. Harnstoff mit 3—4 Thln. Hexabromaceton auf
 zuletzt auf 180° . Das Produkt wird mit heißem Wasser ausgezogen, die Lösung
 ausgeschüttelt und dann verdunstet. Die auskrystallisirte Säure kocht man 1—2 mal
 aus. — Kleine Nadeln. Krystallisirt aus Salpetersäure ohne Krystallwasser.
im Erhitzen, ohne zu schmelzen. Entwickelt bei der Destillation Cyansäure.
Vasser viel leichter löslich als in kaltem, völlig unlöslich in Aether. 100 g Alkohol
0,556 g. Geht beim Kochen mit verd. Schwefelsäure in gewöhnliche Cyanur-
Beim Erhitzen mit PCl_5 entsteht Cyanurchlorid Cy_2Cl_2 . Zeigt mit conc.
dieselbe Reaktion wie gewöhnliche Cyanursäure. Jodäthyl bildet mit dem
J und Alkohol.

$\text{O}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$. *Bildung.* Beim Eintröpfeln einer Barytlösung in die heiße, wässrige
Säure. — Niederschlag, der 40,8% Ba enthält. (Cyanursäure giebt unter diesen
nen Niederschlag mit 29,7% Ba). — $\text{Cu}(\text{NH}_4)_2(\text{C}_3\text{HN}_3\text{O}_3)_2$ (bei 110°). Braunvioletter,
erschlag. — $\text{Ag}_2(\text{NH}_4)_2\text{C}_3\text{N}_3\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$. *Bildung.* Man fällt eine kalt gesättigte
säure mit einer Lösung von Silbernitrat in verdünntem Ammoniak.

ursäure. *Bildung.* Beim Erhitzen von Biuret mit Hexabromaceton auf
ird viel mehr β -Säure als α -Säure gebildet (HERZIG). — *Darstellung.* Wie
re, nur lässt man die Temperatur nicht über 170° steigen. — Feine Nadeln. In
namentlich in Alkohol viel leichter löslich als die α -Säure. Unlöslich in
limirt, ohne zu schmelzen. Giebt beim Erhitzen keine Cyansäure. PCl_5 wirkt
zeugt aber kein Cyanurchlorid. Zerfällt bei längerem Kochen mit Natronlauge
in CO_2 und NH_3 .

$\text{C}_3\text{HN}_3\text{O}_3$. Ganz wie das α -Salz, nur hellviolett gefärbt. — $\text{Ag}_2(\text{NH}_4)_2\text{C}_3\text{N}_3\text{O}_3$
rhält sich ganz wie das analoge Salz der α -Säure.

säure $\text{C}_3\text{N}_3\text{H}_3\text{O}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$. *Bildung.* Man kocht Mellon mit Salpetersäure
e Lösung erkalten (LIEBIG, A. 10, 34). — Breite Blätter (aus Wasser), vier-
en (aus Salpetersäure). In kaltem Wasser leichter löslich als Cyanursäure.
ure in conc. H_2SO_4 gelöst und dann Wasser zugegeben, so fällt Cyanursäure
t sich beim Erhitzen wie gewöhnliche Cyanursäure. Die mit NH_3 neutralisirte
mit AgNO_3 einen weißen Niederschlag $\text{Ag}_2\text{C}_3\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_3$. Beim Fällen von
Kalium mit AgNO_3 entsteht ein Niederschlag von der Zusammensetzung
uren Silbers. Aus den cyanilsauren Alkalien scheiden Mineralsäuren freie
aus.

le Cyanursäure $\text{C}(\text{OH}) \begin{smallmatrix} \diagup \text{NC}(\text{OH}) \\ \diagdown \text{NC}(\text{OH}) \end{smallmatrix} \text{N}(\cdot)$. Es ist noch unentschieden, ob und

welche der obigen isomeren Cynursäuren als normale Säure zu betrachten ist. Jedenfalls existirt eine Reihe von Estern, denen die obige Struktur zukommt. Dieselben entstehen durch Polymerisation der normalen Cyansäureester (von CLOËZ) und werden als Nebenprodukte bei der Darstellung der Letzteren erhalten (OLSHAUSEN, HOFMANN, B. 3, 271). Bei der Destillation gehen sie in die isomeren Cyanursäureäther über. Von Alkalien werden sie in Alkohol und Cyanursäure gespalten.

Methylester $(\text{CH}_3)_3(\text{O.CN})_3$. *Darstellung.* Man verfährt wie bei der Darstellung von Cyansäuremethylester (S. 691). Der nach dem Verjagen des Holzgeistes bleibende Rückstand erstarrt mehr oder weniger rasch krystallinisch und besteht dann aus Cyanursäuremethylester und Amidocyanursäuredimethylester. Aether nimmt nur den Cyanursäureester auf. — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 132° . Siedet bei 160 — 170° , dabei in Cyanursäure-Methyläther übergehend. Leicht löslich in heißem Wasser, weniger in kaltem.

Amidocyanursäuredimethylester (Melanurensäureäther?) $\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_2 = (\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_3\text{N}_3(\text{NH}_2)$. *Bildung.* Wird als Nebenprodukt (durch die Gegenwart von Feuchtigkeit) bei der Darstellung von Cyanursäuremethylester erhalten und bildet sich auch bei der Einwirkung von NH_3 auf Letzteren (OLSHAUSEN, HOFMANN). — Rhombische Tafeln (aus Wasser). Schmelzp.: 212° . Geruch- und geschmacklos. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leichter in heißem; fast unlöslich in kaltem Aether. In kaltem Wasser viel schwerer löslich als Cyanursäuremethylester. — Beim Erhitzen mit wässrigem Ammoniak wird Holzgeist abgeschieden. — $\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_2 \cdot \text{AgNO}_3$. Schwerlösliche Nadeln.

Den normalen Aethylester $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Cy}_3$ konnten OLSHAUSEN und HOFMANN nicht rein erhalten; nur folgende Umwandlungsprodukte desselben wurden isolirt.

Amidocyanursäurediäthylester $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_2 = (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{C}_3\text{N}_3(\text{NH}_2)$. *Bildung.* Entsteht beim Verarbeiten des Rohproduktes der Einwirkung von CyCl auf Natriumalkoholat oder bei mehrstündigem Erhitzen von rohem Cyanätholin mit wässrigem Ammoniak im Rohr auf 100° . — Prismen. Schmelzp.: 97° . Löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Verbindet sich direkt mit AgNO_3 . — Die Verbindung $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_2 \cdot \text{AgNO}_3$ krystallisirt unersetzt aus Wasser in Nadeln. — $2\text{C}_7\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_2 \cdot \text{AgNO}_3$. Nadeln. Geht beim Umkrystallisiren aus Wasser in die Verbindung $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_2 \cdot \text{AgNO}_3$ über.

Diamidocyanursäureäthylester $\text{C}_5\text{H}_9\text{N}_5\text{O} = (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})\text{C}_3\text{N}_3(\text{NH}_2)_2$. *Bildung.* Entsteht bei etwas längerer Einwirkung von NH_3 auf Cyanätholin. — Krystalle. Schmelzp.: 190 — 200° . In Alkohol weit schwerer löslich als Amidocyanursäurediäthylester. Giebt mit AgNO_3 eine in feinen Nadeln krystallisirende Verbindung.

Polymere Cyansäureester $(\text{CH}_3\text{CNO})_x$. Methylisocyanat verwandelt sich bei der Berührung mit einem Tropfen Triäthylphosphin augenblicklich und unter starker Wärmeentwicklung in Krystalle, die bei 98° schmelzen (HOFMANN, B. 3, 765).

Aethylisocyanat wird von $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ bei gewöhnlicher Temperatur langsam polymerisirt, rascher beim Erhitzen im Rohr auf 100° . Das polymerisirte Produkt krystallisirt, schmilzt bei 95° und ist daher vielleicht identisch mit gewöhnlichem Cyanursäureäther.

Rhodanwasserstoff (Thiocyansäure) CN.SH . *Vorkommen.* Rhodanallyl findet sich, mit Glukose und Kaliumdisulfat verbunden, im Senfsamen. — Der Harn von Menschen, Pferden, Hunden, Rindern u. s. w. hält constant kleine Mengen Rhodanverbindungen. Die Bildung der Letzteren findet im Speichel statt (GSCHIEDLEN, J. 1877, 1001). — *Bildung.* Rhodanmetalle entstehen durch einfache Anlagerung von Schwefel an Cyanmetalle; Cyankalium nimmt sowohl beim Schmelzen, als auch in wässriger Lösung, direkt Schwefel auf und geht in Rhodankalium über. Blausäure verbindet sich mit Mehrfachschwefelkalium zu Rhodanammonium. $\text{CNH} + (\text{NH}_4)_2\text{S}_2 = \text{CN}(\text{NH}_4)\text{S} + (\text{NH}_4)\text{HS}$ (LIEBIG, A. 61, 126). Beim Ueberleiten von Cyan über erhitztes Mehrfachschwefelkalium entsteht Rhodankalium (WÖHLER, P. 3, 181). Beim Erhitzen von Schwefelkohlenstoff mit alkoholischem Ammoniak entsteht Rhodanammonium (ZEISE, A. 47, 36). $\text{CS}_2 + 4\text{NH}_3 = \text{CNS.NH}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{S}$. (Daher das Rhodanammonium im Ammoniakwasser der Gasfabriken). — Beim Ueberleiten von CS_2 über erhitztes Natriumamid (BEILSTEIN, GUTHER, A. 100, 92). $\text{CS}_2 + \text{NaNH}_2 = \text{NH}_2\text{CS.Na} = \text{CN.SNa} + \text{H}_2\text{S}$.

Die freie Rhodanwasserstoffsäure erhält man durch Zerlegen von Rhodanquecksilber mit Schwefelwasserstoffgas (WÖHLER, Gilbert's Annalen 69, 271 [1829]). Beim Arbeiten in größerem Maßstabe treten hierbei Explosionen ein (HERMES, Z. 1866, 417).

Die Säure bildet eine farblose Flüssigkeit, die im Kältegemisch krystallinisch erstarrt, aber schon bei Blutwärme schmilzt. Zersetzt sich rasch in Blausäure und Persulfowasserstoff. Die wässrige Lösung der Säure (dargestellt durch Behandeln von in Wasser vertheiltem Rhodanquecksilber mit H_2S) ist viel beständiger; sie hält sich um so besser, je verdünnter sie ist. Eine Lösung mit 12,7% CNSH hat das spec. Gew. = 1,040 bei

durchdringend nach Essigsäure und ist nicht giftig (HERMES). — Die freie Wasserstoffsäure erzeugt auf Papier einen rothen Fleck, der beim Stehen an der Luft beim Erwärmen, verschwindet. Eine verdünnte, wässrige Lösung der Säure hinterläßt einen Fleck, derselbe tritt nur auf, sobald das Wasser verdunstet ist (MIQUEL, *Ann.* 11, 346. Vgl. Rhodankalium). Beim Kochen der wässrigen Lösung entweicht die Säure unzersetzt, während der Rest in CO_2 , NH_3 und CS_2 zerfällt (VÖLCKEL, *Ann.* 18, 208). $2\text{CNSH} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{CS}_2 + 2\text{NH}_3$. Von H_2S wird die Säure in NH_3 zerlegt (VÖLCKEL): $\text{CNSH} + \text{H}_2\text{S} = \text{CS}_2 + \text{NH}_3$. — Mit Zink und Salzsäure entthioformaldehyd (CH_2S), NH_3 , Methylamin und H_2S (HOFMANN, *B.* 1, 179). $\text{H}_2 = \text{CH}_2\text{S} + \text{NH}_3$ und $2\text{CNSH} + \text{H}_2 = \text{CNH} + \text{H}_2\text{S}$. — Beim Erwärmen (oder eines Alkalirhodanürs mit wasserhaltiger Schwefelsäure) tritt Spaltung und Kohlenoxysulfid COS ein. — Organische Säuren zerfallen mit Rhodanwasserstoff und Säurenitrile oder Säureamide: $\text{CNHS} + \text{C}_2\text{H}_5\text{O}(\text{OH}) = \text{COS} + \text{C}_2\text{H}_5\text{O.NH}_2$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{N} + \text{H}_2\text{O}$. Diese Reaktion erfolgt schon beim Erwärmen von CNSK oder CNSNa mit den Säuren (KEKULÉ, *B.* 6, 113). Erwärmt man Rhodanammonium mit Wasser auf höchstens 80° , so entsteht Acetylpersulfocyanssäure $\text{C}_2\text{H}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})\text{N}_2\text{S}_2$; erst in höherer Temperatur erhält man Acetamid und COS (NENCKI, LEPPERT, *B.* 6, 903). COS -anhydrid verhält sich gegen Rhodanammonium wie Essigsäure.

Rhodanmetalle sind größtentheils in Wasser löslich, die meisten lösen sich auch in Alkohol. Durch ihre Unlöslichkeit in Wasser sind ausgezeichnet: Rhodansilber, Rhodanquecksilber. Die meisten Rhodanmetalle zerfallen beim Glühen in Stickstoff, Kohlenstoff und Metallsulfid (WÖHLER). Beim Erhitzen mit Kalihydrat entwickeln sie Ammoniumcarbonat (CLAUS, *J. pr.* 15, 410). — Bei der Oxydation mit Salpetersäure entstehen Schwefelsäure und Blausäure. Chlor, in die wässrige Lösung von Rhodankalium gegeben, erzeugt einen Niederschlag von Pseudoschwefelcyan. — Von H_2S werden Rhodanquecksilber und -silber leicht und vollständig in Sulfide umgewandelt, ebenso Rhodanblei (JAMISON, *A.* 58, 264; vgl. VÖLCKEL, *P.* 58, 135; 65, 312). Rhodanquecksilber wird von HCl leicht zerlegt (WÖHLER), Rhodansilber wird aber von verdünntem Chlorwasser gar nicht oder nur theilweise zerlegt (VOLHARD, *A.* 190, 24). Chlorwasser, in ammoniakalischer Lösung, durch Rhodanammonium völlig in Rhodansilber übergeführt (VOLHARD). — Die (in Wasser löslichen) Rhodanmetalle werden leicht erkannt durch die rothen Färbung, welche sie mit Eisenoxysalzen geben (Bildung von $\text{Fe}(\text{CNS})_3$; vgl. Rhodankalium).

Quantitative Bestimmung der (in Wasser löslichen) Rhodanide. Durch Titration mit Normalsilberlösung (wie bei der volumetrischen Bestimmung von Chlor) (JAMISON, *A.* 190, 1). — Anwendung von Rhodanammonium in der Massanalyse: zur quantitativen Scheidung der Metalle der Schwefelammoniumgruppe (JAMISON, *A.* 199, 1).

Rhodanmetalle: CLAUS, *Berz. Jahresb.* 19, 263; MEITZENDORFF, *Berz. Jahresb.* 1866, 417.

NS. Bildung. Aus CS_2 und NH_3 ; aus HCN und $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ (s. S. 694). — Darstellung. Man läßt ein Gemisch von 3000 Thln. conc. Ammoniak, 3000 Thln. Alkohol und 1 Thln. CS_2 1 oder mehrere Tage lang stehen, destillirt bis auf $\frac{1}{2}$ ab und filtrirt die noch heiße Flüssigkeit (CLAUS, *A.* 179, 112 und MILLOX, *J.* 1860, 237; *J.* 1861, 340). — Tafeln oder Blätter. Spec. Gew. = 1,3075 bei 13° (CLARKE, *J.* 1869, 99).

Leicht löslich in Alkohol. Schmelzp.: 159° (REYNOLDS, *Z.* 1869, 99). Geht bei Erhitzen zum Theil in den isomeren Thioharnstoff $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ über. Höher erhitzt (200°) tritt Spaltung in Rhodanwasserstoffcyanidin und H_2S [resp. CS_2 und $(\text{NH}_4)_2\text{S}$] ein. Bei noch stärkerem Erhitzen auf 230 – 260° entstehen Thioprussiansäuren. Bei noch stärkerem Erhitzen bildet sich $\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_{12}$, und dieses geht endlich in Mellon über. Mehrere Oxyde (HgO , ZnO , Ag_2O) werden leicht in Rhodanammonium, dabei Doppelrhodanide bildend (FLEISCHER, *A.* 179, 100 Thle. Wasser lösen bei 0° 122,1 Thl. und bei 20° 162,2 Thle. NH_4CNS . Beim Erhitzen auf 133° Thln. NH_4CNS mit 100 Thln. Wasser von $13,2^\circ$ sinkt die Temperatur auf 10° (MEITZENDORFF, *B.* 2, 69). Beim Lösen von 90 g NH_4CNS in 90 g Wasser von 17° sinkt die Temperatur auf -12° (CLOWES, *Z.* 1866, 190). — $\text{HgCy}_2 \cdot \text{NH}_4\text{CyS}$ (CLAY, *B.* 23, 71). — Rhodanquecksilberäthylamin $\text{NH}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CNSH}$ und das Isoamylaminsalz $\text{NH}_2(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{CNSH}$ zerfallen beim Erhitzen nicht in Thioharnstoffe um (CLERMONT, *B.* 10, 494).

Rhodanwasserstoff-Aethylendiamin $\text{N}_2\text{H}_4(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{CNSH})_2$. Darstellung. Aus Aethylendiamin und CNSH (HOFMANN, *B.* 5, 245). — Große durchsichtige Prismen. Schmelzp.: 100° . Sehr leicht löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol, unlöslich in Aether. Zerfällt beim Erhitzen in Aethylenthioharnstoff und Rhodanammonium. $\text{N}_2\text{H}_4(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{CNSH})_2 = \text{H}_2 + \text{NH}_4\text{SCN}$.

Rhodankalium. Sehr zerfließliche Blätter (H.). — NaCNS . Darstellung. Man erhitzt 1 Thl. Rhodanquecksilbersalz mit 3,5 Thln. entwässertem Natriumhyposulfit (FROEHDE, *J.* 1863, 312).

$2(4\text{KCy}.\text{FeCy}_2) + 12\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8 = 12\text{NaCyS} + 4\text{K}_2\text{SO}_4 + 5\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{S} + 2\text{FeS}$. Zerfällt rhombische Tafeln (M.). — $\text{HgCy}_2.\text{NaCyS} + 2\text{H}_2\text{O}$ (CLÈVE, *Bl.* 23, 71).

KCNS. *Bildung.* Bei längerem Kochen von gelbem Blutlaugensalz mit K_2S (oder Potasche und Schwefel) geht fast alles Salz unter Fällung von FeS in KCNS über (LÖV 1853, 407). — *Darstellung.* Man schmilzt 17 Thle. K_2CO_3 mit 3 Thln. Schwefel und dazu 46 Thle. geröstetes Blutlaugensalz. Man hält die Masse bei schwacher Glühhitze, bis Blutlaugensalz zerstört ist, und erhitzt nur zuletzt etwas stärker zur Zerstörung von $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$. Masse wird mit Wasser ausgelaugt, die filtrirte Lösung mit H_2SO_4 neutralisirt, eingedampft durch Alkohol vom Kaliumsulfat befreit (HENNEBERG, *A.* 73, 229; LIEBIG, *A.* 50, 345; 51). — Man bereitet Cyankalium (durch Zusammenschmelzen von Blutlaugensalz mit Potasche trägt (auf 2 Thle. KCy — 1 Thl.) Schwefel ein (BABCOCK, *Z.* 1866, 666). — Säulen oder Spec. Gew. = 1,886—1,906 (BÖDEKER, *J.* 1860, 17). Schmelzp.: $161,2^\circ$ (POHL, *J.* 1855). Färbt sich, beim Schmelzen im Porzellantiegel, nach einiger Zeit braungrün, zuletzt indigoblau, wird aber nach dem Erkalten wieder weiß (NÖLLNER, *J.* 1856, 443; *A.* 108, 20). In alkalischer Lösung wird Rhodankalium von KMnO_4 zu KCyO und K_2SO_4 oxydirt; in saurer Lösung die Oxydation bei der Bildung von KCy (resp. HCy) und K_2SO_4 stehen (PÉAN, *J.* 1858). Eine conc. Lösung von Rhodankalium färbt sich auf Zusatz von Salpetersäure, oder besser von salpetriger Säure, intensiv blutroth. Die Färbung ist wenig beständig und verschwindet beim Erwärmen oder auf Zusatz von Wasser (BESNOU, *J.* 1852, 439 u. 440; DAVY, *J.* 1865). Aehnlich wirken andere Oxydationsmittel (H_2O_2 , Cl ...) (BESNOU). — PCl_5 wirkt auf KCNS bei gelindem Erwärmen nach der Gleichung: $\text{KCys} + \text{PCl}_5 = \text{CyCl} + \text{PSCl}_2 + \text{KCl}$. Bei höherer Temperatur entstehen PSCl_3 , Chlorschwefel, Cyanurchlorid Cy_3Cl_3 und PCl_3 (H. SCHMIDT, *106*, 116). — Das Rhodankalium eignet sich vortrefflich zur Bereitung von Kältegemischen. Mischen von 100 Thln. Wasser von $10,8^\circ$ mit 150 Thln. KCNS sinkt die Temperatur auf $-10,8^\circ$ (RÜDORFF, *B.* 2, 69). Durch Verdunsten der Lösung kann das Salz wieder gewonnen werden. 100 Thle. Wasser von 0° lösen 177,2 Thle. und bei 20° 217,0 Thle. KCys (RÜDORFF). — $\text{HgJ}_2.\text{KCys} + 2\text{H}_2\text{O}$ (PHILIPP, *Z.* 1867, 352). — $\text{HgCy}_2.\text{KCys}$ (BÖCKMANN, *A.* 22, 153; CLÈVE). Hält $2\text{H}_2\text{O}$ (PHILIPP).

$\text{Mg}(\text{CNS})_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ (M.). — $2\text{HgCy}_2.\text{Mg}(\text{CyS})_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ (CLÈVE, *Bl.* 23, 71). Wasserfrei (BÖCKMANN). — $\text{Ca}(\text{CNS})_2 + 3\text{H}_2\text{O}$. Zerfließlich (M.). — $2\text{HgCy}_2.\text{Ca}(\text{CyS})_2 + 8\text{H}_2\text{O}$ (CLÈVE). Wasserfrei (BÖCKMANN). — $\text{Sr}(\text{CNS})_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ (M.). — $2\text{HgCy}_2.\text{Sr}(\text{CyS})_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ (CLÈVE). Wasserfrei (B.). — $\text{Ba}(\text{CNS})_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. Zerfließlich (M.). — $2\text{HgCy}_2.\text{Ba}(\text{CyS})_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ (CLÈVE). Wasserfrei (BÖCKMANN). — $\text{Zn}(\text{CNS})_2$. Nicht sehr löslich in Wasser und Alkohol (M.). — $\text{Zn}(\text{CNS})_2 + 2\text{NH}_3$ (M.; FLEISCHER, *A.* 179, 233). — $2\text{HgCy}_2.\text{Zn}(\text{CyS})_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ (CLÈVE). — $2\text{HgCy}_2.\text{Zn}(\text{CyS})_2 + 3\text{NH}_3$ (CLÈVE). — $\text{Cd}(\text{CNS})_2$ (M.). — $2\text{HgCy}_2.\text{Cd}(\text{CyS})_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ (CLÈVE).

$\text{Hg}_2(\text{CNS})_2$. *Bildung.* Beim Vermischen eines grossen Ueberschusses von verdünntem etwas saurem Quecksilberoxydulnitrat mit KCNS (CLAUS, *J. pr.* 15, 406; PHILIPP 1867, 553; vgl. HERMES, *Z.* 1866, 418). — Weißer Niederschlag, unlöslich in Wasser, quillt beim Erhitzen auf, aber weniger als das Rhodanid $\text{Hg}(\text{CNS})_2$. Zerfällt, mit Alkali gekocht, unter Abscheidung von Quecksilber (PH.). — $\text{Hg}(\text{CNS})_2$. Wird durch Mengen KCNS und $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ als weißer Niederschlag erhalten (HERMES; PHILIPP). Löst sich in KNO_3 und in $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$. Etwas löslich in siedendem Wasser und daraus in Blättern krystallisirbar. Wenig löslich in Alkohol und Aether. Zersetzt sich am Lichte. Leicht löslich in HCl und Salzsäure, NH_4Cl . Das trockne Salz schwillt beim Erhitzen sehr stark an. („Pharaoeschlange“). — $2\text{CNSH} + \text{Hg}(\text{CyS})_2$. Gelbe Nadeln (HERMES). — $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2.\text{Hg}(\text{CNS})_2$. Blättchen (BYK, *J. pr.* 20, 332). — $2\text{NH}_4.\text{CyS} + \text{Hg}(\text{CyS})_2$ (FLEISCHER, *A.* 179, 230); — $3(?)\text{NH}_3.2\text{Hg}(\text{CyS})_2 + \text{Hg}(\text{CNS})_2$ (FLEISCHER). — $\text{KCys}.\text{Hg}(\text{CyS})_2$ (CLAUS, *J. pr.* 15, 407; PHILIPP). — $\text{Zn}(\text{CyS})_2.\text{Hg}(\text{CNS})_2$ (CLÈVE, *J.* 1864, 305). — $(\text{NH}_2.\text{Hg}).\text{CyS}.\text{HgO}$ (CLAUS; PHILIPP, *Z.* 1867, 553 u. *A.* 341; FLEISCHER, *A.* 179, 228). — $\text{Yt}(\text{CyS})_3 + 6\text{H}_2\text{O}$ (CLÈVE, HOEGLUND, *Bl.* 18, 198). — $3\text{HgCy}_2.\text{Yt}(\text{CyS})_3 + 12\text{H}_2\text{O}$ (CLÈVE, *Bl.* 21, 346). — $\text{Ce}(\text{CyS})_3 + 7\text{H}_2\text{O}$ (JOLIN, *Bl.* 21, 534). — $3\text{HgCy}_2.\text{Ce}(\text{CyS})_3 + 12\text{H}_2\text{O}$ (JOLIN). — $\text{Er}(\text{CyS})_3 + 6\text{H}_2\text{O}$ (CLÈVE, HOEGLUND, *Bl.* 18, 198). — $3\text{HgCy}_2.2\text{Er}(\text{CyS})_3 + 12\text{H}_2\text{O}$ (CLÈVE, *Bl.* 21, 346). — $\text{Tl}(\text{CyS})_3$. Blättchen (KUHLMANN, *J.* 1865, 189) oder quadratische Krystalle (MILLER, *J.* 1865, 245). Wenig löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol (HERMES, *J.* 1866, 296).

$\text{Sn}(\text{CyS})_2$. Citronengelb, löslich in Wasser und Alkohol (CLASEN, *J.* 1865, 294). — $\text{La}(\text{CyS})_3 + 7\text{H}_2\text{O}$ (CLÈVE, *Bl.* 21, 198); — $3\text{HgCy}_2.\text{La}(\text{CyS})_3 + 12\text{H}_2\text{O}$ (CLÈVE). — $\text{Pb}(\text{CyS})_2$. Gelbe Blättchen, unlöslich in Wasser. Wird beim Kochen mit Wasser zersetzt (LIEBIG, *P.* 25, 546). — $(\text{CyS})\text{Pb}(\text{OH})$. Unlöslicher Niederschlag (LIEBIG, *P.* 15, 546). — $\text{Bi}(\text{CyS})_3$ (MEITZENDORFF). — $\text{Bi}(\text{CyS})_3.2\text{Bi}_2\text{O}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ (M.).

$\text{Cr}(\text{CyS})_3$. Schwarzgrüne, amorphe Masse. Zerfließlich (CLASEN, *Z.* 1866, 102). — $3\text{HCl}.\text{Cr}(\text{CyS})_3$. *Darstellung.* Aus dem Blei- oder Silberdoppelrhodanid und H_2S (RÖSLER, *A.* 195). Nur in wässriger Lösung bekannt; Letztere ist weinroth, stark sauer und zerfällt beim Verdunsten in HCys und $\text{Cr}(\text{CyS})_3$. Doppelrhodanide: RÖSLER. — $3(\text{NH}_4.\text{CyS}).\text{Cr}(\text{CyS})_3 + 4\text{H}_2\text{O}$. — $3\text{NaCyS}.\text{Cr}(\text{CyS})_3 + 7\text{H}_2\text{O}$. Zerfließliche Blättchen. — $3\text{KCys}.\text{Cr}(\text{CyS})_3 + 4\text{H}_2\text{O}$.

Herstellung. Man kocht 2 Stunden lang eine Lösung von 6 Thln. KCyS und 5 Thln. aus und fällt die conc. Lösung mit Alkohol. Das Filtrat wird verdunstet und der Rest aus Alkohol umkrystallisirt. — Fast schwarze, quadratische Krystalle, im durchfallenden Lichte rubinroth. Spec. Gew. = 1,7107 bei 16°, = 1,7051 bei 17,5° (CLARKE, *J.* 43). 1 Thl. löst sich in 0,72 Thln. Wasser und in 0,94 Thln. Alkohol. Verdünnte Lauge scheidet erst beim Erwärmen Chromoxyd ab. NH_3 wirkt nur bei längerem Kochen ein; kohlensaure Alkalien und Schwefelammonium wirken überhaupt nicht ein. Ver- salzsäure wirkt nur in der Hitze ein. — $3\text{Ba}(\text{Cys})_2 \cdot 2\text{Cr}(\text{Cys})_3 + 16\text{H}_2\text{O}$. Tiefrubinrothe, sechsseitige Prismen. — $3\text{Pb}(\text{Cys})_2 \cdot 2\text{Cr}(\text{Cys})_3 + 4\text{Pb}(\text{OH})_2 + 8\text{H}_2\text{O}$; — $\text{Pb}(\text{Cys})_2 \cdot \text{Cr}(\text{Cys})_3 \cdot 2\text{Pb}(\text{OH})_2 + 4\text{H}_2\text{O}$.

Rhodanammonium-Rhodanüre (REINECKE, *A.* 126, 113). *Bildung.* Beim Zusammenbringen von (5 Thln.) NH_4CNS mit (2 Thln.) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (MORLAND, *J.* 1860, 162) entsteht Ammoniumsalz der Säure $\text{N}_2\text{CrH}_6(\text{Cys})_4 \cdot \text{H}$. — $8\text{NH}_4\text{CNS} + \text{Cr}_2\text{O}_7 = 2\text{N}_2\text{CrH}_6(\text{Cys})_4 \cdot \text{NH}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$. — *Darstellung.* Man trägt in schmelzendes Rhodanammonium so lange $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, die Masse fest geworden ist. Dann kocht man mit Wasser aus, lässt erkalten, filtrirt aus dem Filtrat durch Eintragen von festem Salmiak das Ammoniumsalz (R.). — Die Säure erhält man aus dem Quecksilbersalz und H_2S . Sie ist amorph und löst sich mit tiefrother Farbe in Wasser. Die Lösung reagirt sauer und zersetzt sich beim Kochen. Alkalien zersetzen die Säure und deren Salze. — $\text{NH}_4(\text{N}_2\text{CrH}_6(\text{Cys})_4)$. Kleine, granatrothe oder Rhombendodekaëder. Ziemlich löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Die Lösung zerfällt bei längerem Erwärmen in NH_4Cys , $\text{Cr}(\text{Cys})_3$ und etwas Chromoxyd. Erwärmen mit verdünnten Säuren oder Alkalien erfolgt Zerlegung nach der Gleichung: $\text{N}_2\text{CrH}_6(\text{Cys})_4 + 4\text{KOH} = 4\text{KCys} + 3\text{NH}_3 + \text{Cr}(\text{OH})_3 + \text{H}_2\text{O}$. — $\text{Na}(\text{N}_2\text{CrH}_6(\text{Cys})_4)$. — $\text{N}_2\text{CrH}_6(\text{Cys})_4$ (bei 100°). — $\text{Hg}(\text{N}_2\text{CrH}_6(\text{Cys})_4)_2$. Rosenrother, flockiger Niederschlag. — $\text{CrH}_6(\text{Cys})_4$. Pulvriger, gelber Niederschlag. Zerfällt beim Kochen mit Kalilauge in NH_3 , Cr_2O_3 und Cu_2O .

$\text{Cys})_2$. (Reaktion auf Molybdän) (BRAUN, *J.* 1863, 679; *Fr.* 6, 86). — $\text{Di}(\text{Cys})_2 + \text{H}_2\text{O}$ (CLÈVE, *B.* 21, 248). — $\text{Mn}(\text{Cys})_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ (MEITZENDORFF). — $\text{Fe}(\text{Cys})_2 + 3\text{H}_2\text{O}$. Schiefe, rhombische Prismen. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether (CLAUS, *J.* 49); — $\text{Hg}(\text{Cys})_2 \cdot \text{Fe}(\text{Cys})_2$ (CLÈVE, *J.* 1864, 305). — $\text{Fe}(\text{Cys})_2 + 3\text{H}_2\text{O}$. Schwarze Würfel. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether (CLAUS). Die Lösung ist intensiv violett gefärbt. (Empfindlichste Reaktion auf Eisen.) Eine wässrige Lösung des Rhodanids wird durch viel Wasser entfärbt unter Abscheidung einer geringen Menge unlöslichen, basischen Salzes. Phosphorsäure und Oxalsäure heben ebenfalls die Färbung des Rhodanids auf (CLAUS). Weinsäure, Aepfelsäure, Citronensäure und Milchsäure, entfernen auch die Lösungen des Eisensrhodanids, aber durch Zusatz von genügend Salzsäure wird die Färbung wiederhergestellt. — Aus einer mit überschüssigem Rhodanammonium versetzten Lösung wird durch Soda alles Eisen gefällt. (Unterschied und quantitative Trennung von Nickel und Kobalt) (ZIMMERMANN, *A.* 189, 11).

$\text{Cys})_2 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ (M.). Dunkelviolette Prismen (CLAUS, *A.* 99, 54). — Beim Versetzen einer Lösung mit alkoholischem Rhodanammonium tritt eine intensive blaue Färbung ein, welche ein charakteristisches Absorptionsspektrum zeigt. (Quantitative Bestimmung des Eisens durch Spektralanalyse) (WOLFF, *Fr.* 18, 38). — Nachweis von Kobalt, bei Gegenwart von Eisen und Nickel. Man fällt die Lösung der 3 Metalle mit überschüssigem Rhodanammonium und Soda. Das Filtrat schüttelt man mit einer Mischung gleicher Theile Fuselöl und Aether. Bei Gegenwart von Kobalt zeigt die ätherische Lösung den charakteristischen Absorptionstreifen zwischen C und D. (Höchst empfindliche Reaktion auf Kobalt) (VOGEL, *B.* 12, 2314). — $\text{Hg}(\text{Cys})_2 \cdot \text{Co}(\text{Cys})_2$ (CLÈVE, *J.* 1864, 304). — $\text{Ni}(\text{Cys})_2 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ (M.); — $\text{Ni}(\text{Cys})_2 + 4\text{NH}_3$ (M.); — $\text{Hg}(\text{Cys})_2 \cdot \text{Ni}(\text{Cys})_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ (CLÈVE).

Platinrhodanide (BUCKTON, *A.* 92, 280). Die Platindoppelrhodanide sind gelb bis roth. Sie sind leicht entzündlich und entwickeln, bei gelindem Erwärmen, einen eigenthümlichen Geruch.

a) *Platinrhodanür* $\text{Pt}(\text{Cys})_2$. Beim Lösen gleicher Theile Rhodankalium und Platinchlorür in möglichst wenig Wasser scheidet sich das Doppelsalz $2\text{KCys} \cdot \text{Pt}(\text{Cys})_2$ aus Alkohol umkrystallisirt. Es bildet rothe, mikroskopische sechsseitige Prismen. Es löst sich in 2 $\frac{1}{2}$ Thln. Wasser von 15,5°. Sehr leicht löslich in warmem Alkohol. — Bei Silberlösung einen blaugelben Niederschlag $2\text{AgCys} \cdot \text{Pt}(\text{Cys})_2$. — Aus dem entsprechenden Doppelsalz kann durch H_2SO_4 die freie Säure $2\text{HCys} \cdot \text{Pt}(\text{Cys})_2$ abgeschieden werden. Dieselbe siedet in wässriger Lösung selbst beim Abdampfen im Vacuum. — $\text{Pt}(\text{Cys})_2 \cdot 2\text{NH}_3$. Beim Versetzen einer Lösung von $2\text{KCys} \cdot \text{Pt}(\text{Cys})_2$ oder $2\text{KCys} \cdot \text{Pt}(\text{Cys})_2$ mit überschüssigem $2\text{NH}_3 \cdot \text{PtCl}_2$ und KCys. — Gelbe Nadeln. Schmilzt bei 100–110° zu einer gelben Flüssigkeit. Wird nicht durch verdünnte Säuren zersetzt. — $2\text{Pt}(\text{Cys})_2 \cdot 4\text{NH}_3 = \text{Pt}_2(\text{Cys})_4 + \text{Pt}(\text{Cys})_2$. *Bildung.* Aus $4\text{NH}_3 \cdot \text{PtCl}_2$ und $2\text{KCys} \cdot \text{Pt}(\text{Cys})_2$. — Fleischfarbener Niederschlag, unlöslich in Wasser und Alkohol, löslich in Salzsäure. — b) *Platinrhodanid*. Die freie Säure $2\text{HCys} \cdot \text{Pt}(\text{Cys})_2$ erhält man aus dem Bleisalz mit H_2S . Sie ist

eine starke Säure. Ihre wässrige Lösung ist roth und versetzt sich beim Verdünnen — $2\text{NH}_4\text{CyS.Pt}(\text{CyS})_2$. Carmoisinrothe, hexagonale Tafeln. — $2\text{KCyS.Pt}(\text{CyS})_2$. Darstellung. In eine warme Lösung von 5 Thln. KCyS trägt man 4 Thle. 2KCl.PtCl_4 ein und lässt die heiße Lösung. Das ausgeschiedene Salz wird aus Alkohol umkrystallisiert. — Gummige, sechseckige Blätter, Abschnitte eines regulären Oktaeders (KEFERSTEIN, J. 1856, 445). Sp. Gew. — 2,342 bei 18° ; 2,370 bei 19° (CLARKE, J. 1877, 48). Löslich in 12 Thl. Wasser von 60° und noch leichter löslich in Alkohol. Das trockne Salz entzündet sich bei mäßigen Erwärmen. Explodirt sehr heftig beim Reiben mit KClO_3 . Die wässrige Lösung des Salzes giebt mit Zink: Platinschwarz, HCyS , K_2SO_4 und freie Schwefelsäure. — Verhalten gegen rauchende Salpetersäure: CLAUS, A. 99, 56. — Durch Digeriren einer 10procentigen Lösung von KCyS mit wenig Platinchloridlösung erhielt WYRUBOW (A. ch. [5] 11, 417) ein Salz, $2\text{KCyS.Pt}(\text{CyS})_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, das sich beim Erkalten in kleinen, hellcarmoisinrothen, monoklinen Krystallen abschied. Das Salz verwittert leicht und wird dann ziegelroth. — $\text{Hg}_2(\text{CyS})_2.\text{Pt}(\text{CyS})_2$. Th. orangefarbener Niederschlag, wird beim Kochen mit Wasser bläulich primelgelb. — $\text{Pt}(\text{CyS})_2.\text{Pt}(\text{CyS})_2$. Goldfarbige, hexagonale Blättchen, in kaltem Wasser schwer löslich; — $\text{Pt}(\text{CyS})_2.\text{Pt}(\text{CyS})_2$. Rother Niederschlag, unlöslich in Wasser. — $\text{Fe}(\text{CyS})_2.\text{Pt}(\text{CyS})_2$. Schwarzer, krystallinischer Niederschlag. — $2\text{AgCyS.Pt}(\text{CyS})_2$. Orangegelber Niederschlag.

Palladiumdoppelt-rhodanide: CROFT (Z. 1867, 671). — $3\text{NH}_3.\text{Pd}(\text{CyS})_2$. Rhodan-Nadeln.

Kupferrhodanide. 1. Rhodanür. $\text{Cu}_2(\text{CyS})_2$. Darstellung. Man fällt eine wässrige (oder mit FeSO_4) versetzte Kupfervitriollösung mit KCyS . — Weißes Pulver. Unlöslich in Wasser und in verdünnten Säuren, löslich in NH_3 . (Trennung des Kupfers von Zn, Pb, Bi). Zerfällt beim Erhitzen zunächst in CS_2 , Cu_2S und Mellon und dann in Schwefel und Kupfer (LIEBIG, A. 50, 347). — 2. Rhodanid. $\text{Cu}(\text{CyS})_2$. Schwarzer krystallinischer Niederschlag (CLAUS; MEITZENDORFF). Lässt sich rein erhalten, wenn man eine mäßig conc. ammoniakalische, mit wenig überschüssiger H_2SO_4 versetzte Rhodankaliumlösung mit conc. Kupfervitriollösung mischt (HULL, A. 76, 94). — Zersetzt sich bei längerem Stehen mit kaltem Wasser sogleich beim Erhitzen mit Wasser, dabei zum Theil in Rhodanür übergehend. $6\text{Cu}(\text{CyS})_2 + 4\text{H}_2\text{O} = 3\text{Cu}_2(\text{CyS})_2 + 5\text{CNHS} + \text{CNH} + \text{H}_2\text{SO}_4$. — $\text{Cu}(\text{CyS})_2.2\text{NH}_3$. Kleine blaue Krystalle (M.). — $\text{Cu}(\text{CyS})_2.\text{Cu}_2(\text{CyS})_2$. Darstellung. Man löst Kupferrhodanid $\text{Cu}(\text{CyS})_2$ in verdünnter, alkoholischer Rhodankaliumlösung und verdampft das Filtrat bei gelinder Wärme (HULL). — Oppermengelbes, amorphes Pulver. Unlöslich in Wasser und KCyS . Wird mit Salzsäure nicht verändert. — Rhodansilber AgCyS . Weißer, käsiger Niederschlag, unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren. Löslich in NH_3 . — AgCyS.NH_3 . Glänzende Blättchen (J. 1869, 316; GÖSSMANN, A. 100, 76). Verliert an der Luft und beim Behandeln mit Wasser alles Ammoniak. — $\text{NH}_4\text{CyS} + \text{AgCyS}$ (FLIESCHER, A. 179, 232). — KCyS.AgCyS . Glänzende Rhombenoktaeder. Wird von Wasser völlig zersetzt in niederfallendes AgCyS und in KCyS . $3\text{AgCyS.Cr}(\text{CyS})_2$ (ROESLER, A. 141, 192).

Rhodangold CLÈVE, Z. 1865, 412). a) Goldrhodanür. AuCyS.NH_3 . Bildung. In Fällung des Kaliumdoppelsalzes mit NH_3 . — Farblose, mikroskopische Krystalle. Wenig löslich in kaltem Wasser, wird von heißem zersetzt. Löslich in NH_3 . — KCyS.AuCyS . Darstellung. Man setzt zu einer 80° warmen Rhodankaliumlösung so lange AuCl_3 , als sich der entstehende Niederschlag löst. — Strohgelbe Prismen; leicht löslich in Wasser und Alkohol. Schmilzt über 100° . b) Goldrhodanid. $\text{KCyS.Au}(\text{CyS})_2$. Bildung. Beim Versetzen einer überschüssigen, kalten Rhodankaliumlösung mit neutralem Goldchlorid. — Orangerothe Nadeln. Löslich in Alkohol und Aether. Löst sich in kaltem Wasser unter Zersetzung. — SEEY (J. 1874, 300) hat Doppelrhodanide von Fe-Hg, Fe-Au, Hg-Co, Hg-Mo, Pt- NH_3 und Pt-K beschrieben aber nicht analysirt.

Rhodanäther. CN.SR . Man erhält die Rhodanäther durch Destillation von Rhodankalium mit ätherschwefelsauren Salzen, beim Digeriren von KCyS mit Alkyliodiden oder -bromiden und bei der Einwirkung von Chlorcyan auf Bleimercaptide. Die Rhodanäther sind riechende, unzersetzte siedende Flüssigkeiten, wenig oder gar nicht in Wasser löslich. Ihr Verhalten gegen Reagenzien ist eingehend von HOFMANN (B. 1, 177) untersucht worden und ergiebt sich daraus sehr klar nicht nur die Constitution der Rhodanäther, sondern auch ihre Isomerie mit den Senfölen.

1) Durch Oxydationsmittel (Salpetersäure) werden die Rhodanäther in Sulfocyanide übergeführt. $\text{CH}_3\text{S}(\text{CN}) + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_3\text{SO}_2\text{H} + \text{CNH}$.

2) Nasirender Wasserstoff (Zink und Salzsäure) spaltet die Rhodanäther in Mercaptan und Blausäure. $\text{C}_2\text{H}_5\text{S}(\text{CN}) + \text{H}_2 = \text{C}_2\text{H}_5\text{SH} + \text{CNH}$. Die Blausäure wird durch Wasserstoff weiter zu Methylamin reducirt. Nebenbei vollzieht sich eine andere Reaction. $2\text{C}_2\text{H}_5\text{S}(\text{CN}) + 16\text{H} = (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S} + 2\text{NH}_3 + 2\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{S}$.

3) Bei Erhitzen mit conc. Salzsäure im Rohr entstehen CO_2 , NH_3 und Sulfide, das bar als Spaltungsprodukte von Cyansäure und Mercaptan. $\text{C}_2\text{H}_5\text{S}(\text{CN}) + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_2\text{H}_5\text{SH} + \text{CNH}$.

Schwefelsäure wirkt heftig auf Rhodanäther ein und erzeugt CO_2 , NH_3 und ureäther. $2\text{C}_2\text{H}_5\text{SCN} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + 2\text{NH}_3 + \text{CO}(\text{SC}_2\text{H}_5)_2$.

Erwärmen mit alkoholischem Schwefelkalium wird Rhodankalium gebildet Alkylsulfide oder Alkyldisulfide.

sches Natrium bewirkt glatte Spaltung: $2\text{C}_2\text{H}_5\text{SCN} + 2\text{Na} = (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S} +$

odanäther absorbiren bei 100° leicht H_2S und bilden Thiocarbaminsäureäther $\text{H}_2\text{S} = \text{NH}_2\text{CS}\cdot\text{SC}_2\text{H}_5$.

binden sich nicht direkt mit Triäthylphosphin (HOFMANN, A. Spl. 1, 53). odanäther absorbiren bei 0° Brom- und Jodwasserstoffgas und bilden krystal-
isprodukte, welche aber von Wasser momentan in ihre Bestandtheile ge-
1 (HENRY, J. 1868, 652).

odanid $\text{CH}_3\text{S}\cdot\text{CN}$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Schwefelmethyl mit 100° (CAHOURS, J. 1875, 257). $2(\text{CH}_3)_2\text{S} + \text{CNBr} = \text{CH}_3\text{S}\cdot\text{CN} + (\text{CH}_3)_4\text{S}_2$

ellung. Man destillirt die concentrirten, wässrigen Lösungen von gleichen Theilen
hylschwefelsaurem Calcium (CAHOURS, A. 61, 95). — Lauchartig riechende
iedep.: $132,9^\circ$ bei 757,2 mm; spec. Gew. = 1,0879 (bei 0°) (PIERRE, J. 1851,
im Behandeln mit Salpetersäure Methylsulfonylsäure $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ (MUSPRATT,

Beim Erwärmen mit alkoholischem Kali entstehen NH_3 , $(\text{CH}_3)_2\text{S}_2$, KC_2S ,
alkoholischem Schwefelkalium werden KC_2S und $(\text{CH}_3)_2\text{S}_2$ gebildet. —
beim Erhitzen auf 180 — 185° theilweise in Methylsenöl, theilweise in Thio-
thyläther $(\text{CH}_3\text{SCN})_2$ um (HOFMANN, B. 13, 1350). — Von trockenem Chlor-
ethyl, namentlich an der Sonne, zerlegt in Cyanurchlorid Cy_2Cl_2 , Perchlor-
 $(\text{Cl}_3)_2\text{S}$ und CCl_4 (RICHE, A. 92, 357). — Beim Erhitzen mit Jodmethyl
Trimethylsulfinjodür $(\text{CH}_3)_3\text{SJ}$ gebildet (CAHOURS, J. 1875, 257).

odanid $\text{C}_2\text{H}_5\text{S}\cdot\text{CN}$. *Bildung.* Entsteht nicht aus Quecksilbermercaptid
bei dieser Reaktion entsteht nur Aethyldisulfid (HENRY, B. 2, 636). $(\text{C}_2\text{H}_5\text{S})_2\text{Hg}$

$\text{H}_2)_2\text{S}_2 + \text{HgJ}_2 + \text{Cy}_2$. — *Darstellung.* Wie der Methyläther (CAHOURS, A. 61,
.: 141 — 142° (MEYER, A. 171, 47); 146° (cor.); spec. Gew. = 1,0330 bei 0° ;
; 0,8698 bei 146° (BUFF, B. 1, 206). Unlöslich in Wasser; in jedem Ver-

bar mit Alkohol oder Aether. Wird von Salpetersäure oder dem Gemenge
 KClO_3 zu Aethylsulfonylsäure oxydirt (MUSPRATT, A. 65, 252). — Wird von
in Cyannatrium und Aethyldisulfid übergeführt (HOFMANN, B. 1, 184).

$2\text{Na} = 2\text{CNNa} + (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}_2$. — Beim Erhitzen mit wässrigem Kali, im Rohr
ehen Aethyldisulfid, KC_2S , und KC_2O (BRÜNING, A. 104, 198). $2\text{C}_2\text{H}_5\text{SCN} +$
 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}_2 + \text{KC}_2\text{S} + \text{KC}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$. Mit alkoholischem Kali erhält man Aethyl-

NH_3 , aber kein Rhodankalium (LÖWIG, P. 67, 101). Setzt sich beim Dige-
holischem Schwefelkalium um in Rhodankalium und Schwefeläthyl (LÖWIG).

$\text{K}_2\text{S} = (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S} + 2\text{KCNS}$. — Beim Erhitzen mit conc. wässrigem Ammo-
werden Aethyldisulfid, $\text{CN}\cdot\text{NH}_3$, Harnstoff, Oxalsäure und schwarze Produkte
IER, J. 1858, 401; JEANJEAN, J. 1862, 364). — Verbindet sich mit trockenem

stoff zu Thiocarbaminsäureäther (JEANJEAN, J. 1866, 501). Die Ver-
gt sehr leicht bei 100° (CONRAD, SALOMON, J. pr. [2], 10, 29). — Beim Er-
äthylphosphin auf 100° wird viel des Sulfides $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}$ gebildet und da-
sphosphoniumsalz und stickstoffhaltige Körper (HOFMANN, A. Spl. 1, 53). --

mit Jodmethyl auf 105° entstehen Trimethylsulfinjodür $\text{S}(\text{CH}_3)_3\text{J}$ und andere
, A. Spl. 4, 107).

ungen mit Haloïdsäuren (HENRY, J. 1868, 652). $\text{C}_2\text{H}_5\text{SCN}\cdot 2\text{HBr}$. —
(?) (vgl. GLUTZ, A. 153, 312). Behandelt man Rhodanäthyl mit Jodphosphor

o bilden sich Mercaptan, CO_2 , NH_3 , Dithiokohlensäureäther $\text{CN}\cdot\text{SC}_2\text{H}_5$, und
e, in Nadeln krystallisirende, in Wasser unlösliche Verbindung $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$.
3).

ylrhodanid $\text{C}_2\text{H}_4\text{ClNS} = \text{CH}_2\text{Cl}\cdot\text{CH}_2\text{S}\cdot\text{CN}$. *Darstellung.* Beim Kochen
.) Aethylenchlorobromid $\text{CH}_2\text{Cl}\cdot\text{CH}_2\text{Br}$ mit (66 Thln.) KCNS und (250 g)
 (8°) (JAMES, J. pr. [2] 20, 352). — Unangenehm riechendes Oel. Schwerer
l darin unlöslich. Bleibt bei -20° flüssig. Siedep.: 202 — 203° . Zersetzt sich
d von rauchender Salpetersäure zu Chloräthylsulfonylsäure $\text{CH}_2\text{Cl}\cdot\text{CH}_2(\text{SO}_3\text{H})$

ropylrhodanid $\text{C}_3\text{H}_7\text{S}\cdot\text{CN}$. Unangenehm riechende Flüssigkeit. Siedep.:
, Z. 1870, 576).

lrhodanid $\text{C}_3\text{H}_7\text{S}\cdot\text{CN}$. Siedep.: 149 — 151° ; spec. Gew. = 0,963 bei 20°
496). Siedep.: 152 — 153° bei 754 mm; spec. Gew. = 0,969 bei 0° ; = 0,974
ICH, A. 178, 83).

Isoamylrhodanid $C_5H_{11}SCN$. Siedep.: 197° (MEDLOCK, A. 69, 222); spec. Gew. = 0,905 bei 20° (HENRY, J. 1847/48, 700). — $C_5H_{11}S.CN.2HBr$ (L. HENRY, J. 1868, 652).

Hexylrhodanid $C_6H_{13}SCN$. 1) Aus KCyS und Hexylchlorid (aus Petroleumhexan). Siedep.: $215-220^\circ$; spec. Gew. = 0,922 bei 12° (CAHOURS, PELOUZE, J. 1963, 526). — 2) Sekundärhexylrhodanid. Lauchartig riechende Flüssigkeit. Siedep.: $206-207,5^\circ$ (UPPENKAMP, B. 8, 55).

Sekundäroktylrhodanid $C_8H_{17}SCN$. *Bildung.* Aus sekundärem Oktyljodid (aus Ricinusöl) und KCNS. — Siedep.: 142° (JAHN, B. 8, 805).

Allylrhodanid C_3H_5SCN . *Bildung.* Beim Behandeln von Bleiallylmercaptid $(C_3H_5S)_2Pb$ mit einer ätherischen Chlorcyanlösung (BILLETER, B. 8, 464). — *Darstellung.* Man vermischt die Lösung von (1 Thl.) Rhodan ammonium in (2,5—3 Thln.) Alkohol (von $80-90\%$) mit Bromallyl, lässt in der Kälte (bei 0°) stehen und fällt mit Wasser (GERLICH, A. 178, 85). — Lauchartig riechende Flüssigkeit. Siedep.: 161° ; spec. Gew. = 1,071 bei 0° ; 1,056 bei 15° (G.). Geht bei gewöhnlicher Temperatur langsam, rasch beim Kochen, in das isomere Allylsenfööl über. — Zerfällt mit alkoholischem Kali in KCyS und Allylmercaptan C_3H_5SH ; mit Natriumamalgam entstehen Na_2S und Isocyanallyl C_3H_5NC (B.). — Wird von Zink und Salzsäure, in der Kälte, in Allylmercaptan und Blausäure gespalten; giebt beim Erwärmen mit alkoholischem Kali Rhodankalium; verbindet sich nicht mit NH_3 (G.).

Allyltrirrhodanid $C_3H_5(CNS)_3$. *Darstellung.* Aus Tribromhydrin $CH_2Br.CHBr.CH_2Br$ und alkoholischem Rhodankalium (HENRY, B. 2, 637). — Kleine Nadeln. Geruchlos. Schmelzp.: 126° . Verkohlt bei stärkerem Erhitzen. Löslich in 400 Thln. starken Alkohols bei 13° .

Propargylrhodanid C_3H_3SCy . *Bildung.* Aus Propargylbromid und KCyS (HENRY, B. 6, 729). — Senföölartig riechende Flüssigkeit. Zersetzt sich total beim Destillieren.

Methylenrhodanid $CH_2(SCN)_2$. *Darstellung.* Aus CH_2J_2 und alkoholischem Rhodankalium (LERMONTOW, B. 7, 1282). — Prismen, Nadeln oder rhombische Blättchen. Schmelzp.: 102° . Fast unlöslich in kaltem Wasser, ziemlich löslich in siedendem, sehr leicht in Alkohol und Aether. Wird von Salpetersäure zu Disulfometholsäure $CH_2(SO_3H)_2$ oxydirt.

Aethylenrhodanid $C_2H_4(SCN)_2$. *Bildung.* Aus Aethylenchlorid und alkoholischem Rhodankalium (SONNENSCHN, J. 1855, 609; BUFF, A. 100, 229). Zur Darstellung ist es viel vorteilhafter Aethylenbromid zu benutzen (GLUTZ, A. 153, 313). — Rhombische Tafeln. Schmelzp.: 90° . Der Dampf reizt zu Thränen und bewirkt heftiges Niesen. Wenig löslich in kaltem Wasser, mehr in kochendem. Nicht unzersetzt flüchtig. Wird von Salpetersäure zu Disulfoätholsäure $C_2H_4(SO_3H)_2$ oxydirt. — Beim Behandeln mit HJ oder mit Zinn und Salzsäure entstehen Rhodanäthylsulfinsalze; mit Natriumdisulfit entstehen 2 Säuren $C_2H_4S_3O_{10}$ und $C_4H_{14}S_3O_{12}$ (GLUTZ). — Triäthylphosphin wirkt nach der Gleichung: $C_2H_4(CyS)_2 + 4P(C_2H_5)_3 = 2P(C_2H_5)_3S + C_2H_4[P(C_2H_5)_3]_2Cy$ (HOFMANN, A. Spl. 1, 55).

Rhodanäthylsulfinsalze $C_3H_6NS_2R = CyS.CH_2.CH_2.SH.R$. *Bildung.* Beim Behandeln von Rhodanäthylen mit HJ oder mit Sn und HCl (GLUTZ, A. 153, 313). $C_2H_4(SCN)_2 + H_2 + HCl = C_3H_6NS_2.Cl + HCN$. Die freie Base existirt nicht. — Man behandelt das Chlorid oder Jodid mit Silberoxyd, so nimmt die Lösung eine saure Reaktion an.

Chlorid $C_3H_6NS_2.Cl$. *Bildung.* Bei längerem Kochen von Rhodanäthylen mit conc. Salzsäure. Für die Darstellung des Chlorids ist es besser, Rhodanäthylen mit Zinn und conc. Salzsäure 1 Stunde lang zu kochen, wo beim Erkalten das Zinnchlorürdoppelsalz krystallisiert. Das freie Chlorid krystallisiert aus Alkohol in feinen Schüppchen. — $2C_3H_6NS_2.Cl + SnCl_4$. Dünne Prismen. Schwer löslich. — $C_3H_6NS_2.J$. Zolllange, glänzende Prismen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, fast unlöslich in Aether. Schmilzt oberhalb 100° unter Zersetzung. Verbindet sich mit NH_3 zu einer in Nadeln krystallisirenden Verbindung, aus welcher Säure wieder das Jodid $C_3H_6NS_2.J$ abscheiden. — $C_3H_6NS_2.NO_3 + \frac{1}{2}H_2O$. Tafeln. — $C_3H_6NS_2.SCN$. Schwer lösliche, dünne Lamellen.

Säuren $CH_4S_3NO_{10} (?)$ und $C_4H_{14}S_3O_{12} (?)$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Rhodanäthylen mit einer sehr conc. Lösung von Natriumdisulfit tritt eine lebhafte Reaktion ein und es scheidet sich beim Erkalten das Salz $CH_4S_3NO_{10}.Na_3$ ab. Aus dem Filtrat fällt mit durch Alkohol den Rest des Salzes $CH_4S_3NO_{10}.Na_3$ und concentrirt dann die abgedampfte Flüssigkeit auf dem Wasserbade. Das jetzt ausgeschiedene Salz $C_4H_{14}S_3O_{12}.Na_4$ wird wiederholt aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert (GLUTZ, A. 153, 321).

$Na_3.CH_4NS_3O_{10} = Na_3.CH_2NS_3O_9 + H_2O = NH_2.C(SO_3Na)_3$. Nadeln. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser und noch weniger in Alkohol. Zersetzt sich im trocknen Zustande über 140° . Die wässrige Lösung zerfällt bei anhaltendem Kochen unter Bildung von Na_2SO_4 .

concentr. Salzsäure entwickelt daraus erst bei 100° schweflige Säure. — $(\text{CH}_3\text{NS}_3\text{O}_{10})_2\text{Ba}_2$, krystallinischer Niederschlag, fast unlöslich in Wasser.

Kommt der Säure die Formel $\text{CH}_3\text{NS}_3\text{O}_9$ zu, so erklärt sich ihre Bildung: $\text{CH}_3(\text{SCN})\cdot\text{H}_2\text{SCN} + 3\text{H}_2\text{SO}_4\text{K} = \text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\text{SCN} + \text{NH}_2\cdot\text{C}(\text{SO}_3\text{K})_3 + \text{S}$.

$\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_{10}\text{S}_8\text{O}_{12}$. Perlmutterglänzende Schüppchen. Fängt bei 90° an sich zu zersetzen. Liebt mit Baryt-, Blei- und Kalklösungen keinen Niederschlag; mit AgNO_3 entsteht ein weißer, flockiger Niederschlag. — [Vielleicht entspricht das Salz der Formel $\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{S}_4\text{O}_6$, und dann erklärt sich seine Bildung aus der Gleichung: $\text{C}_2\text{H}_4(\text{CNS}) + 2\text{NaHSO}_3 = \text{C}_2\text{H}_4\text{S}_2\text{SO}_3\text{Na}_2 + 2\text{HCN}$].

Thiocarbimidäther, Senföle R.NCS . Eine mit Rhodanwasserstoff CN.SH isomere Säure HN.CS ist nicht bekannt. Ebenso wenig kennt man den Rhodaniden isomere Salze MAN.CS . Dafür existirt aber eine Reihe von geschwefelten Aethern (Senföle), welche sich zu den Rhodanäthern ebenso verhalten, wie die Carbimidäther (von WÜRTZ) R.NCO zu den Cyansäureäthern (von CLOËZ) CN.OR . Die Senföle bilden sich bei der Einwirkung von Thiocarbonylchlorid CS_2Cl_2 auf primäre Amine (RATHKE, J. 167, 218) oder an monoalkyirten Thiocarbaminsäuren NH(R).CS.SH , und zwar durch Behandeln der Salze dieser Säuren mit Jod oder durch Destillation der Quecksilbersalze (HOFMANN, B. 1, 171; 2, 452). Alkyirte Thiocarbaminsäuresalze der Alkylamine erhält man leicht durch Zusammenbringen von primären Alkoholbasen mit CS_2 und Alkohol (HOFMANN) oder besser mit wasserfreiem, im Kältegemisch befindlichem Aether (RUDNEW, Z. 10, 188). $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2 + \text{CS}_2 = \text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CS.S.N}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{H}_2$. Versetzt man die Lösung eines solchen Salzes mit Sublimat, so fällt das entsprechende Quecksilbersalz nieder:

$2\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CS}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{H}_2 + \text{HgCl}_2 = 2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{H}_2\text{Cl} + [\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CS}_2]_2\text{Hg}$. Das Quecksilbersalz zerfällt bei der Destillation oder auch beim Kochen mit Wasser in ein Senföl, H_2S und HgS . $[\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CS}_2]_2\text{Hg} = 2\text{C}_2\text{H}_5\text{NCS} + \text{HgS} + \text{H}_2\text{S}$. Für die Darstellung von Senfölen ist es nicht nöthig, das Quecksilbersalz rein darzustellen. Man behandelt die primäre Alkoholbase mit Alkohol und CS_2 , verdunstet zur Trockne und destillirt den Rückstand mit Sublimat. Man wendet genau 1 Mol. HgCl_2 auf 2 Mol. der Base an. Die Hälfte der Letzteren bleibt dann im Rückstande. Ueberschüssiger Sublimat zerstört viel Senföl (HOFMANN, B. 7, 511). (Da nur primäre Alkoholbasen in Thiocarbaminsäuresalze und Senföle umgewandelt werden können, so giebt die Senfölbildung eine sehr empfindliche Reaktion ab, um die Gegenwart von primären Basen nachzuweisen) (HOFMANN, B. 8, 106). — Eine zweite und bequemere Darstellungsweise der Senföle besteht im Versetzen einer alkoholischen Lösung von alkyirten Thiocarbaminsäuresalzen der Alkylamine mit Jod (HOFMANN). $\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CS}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{H}_2 + \text{J}_2 = [\text{H}_2\text{N.CS} + \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{H}_2\text{HJ} + \text{HJ} + \text{S}$.

Die Ausbeute an Senföl entspricht aber durchaus nicht dieser Gleichung, weil der zu verwendende Jodwasserstoff sekundäre Reaktionen veranlasst: $\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CS}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{H}_2 + 2\text{HJ} = \text{CS}_2 + 2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{H}_2\text{HJ}$. Auch das Jod bewirkt Nebenreaktionen: $\text{H}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CS}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{H}_2 + \text{J}_2 = 2\text{HJ} + \text{CS}(\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)$ (Diäthylthioharnstoff) + S. Die Ausbeute an Senföl entspricht ziemlich genau der Gleichung: $5\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CS}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{H}_2 + 6\text{J} = 2\text{C}_2\text{H}_5\text{NCS} + 2\text{CS}_2 + 6\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{H}_2\text{HJ} + \text{CS}(\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2) + 3\text{S}$ (RUDNEW, Z. 10, 188). — Rhodanmethyl wandelt sich bei längerem Erhitzen auf 180–185° theilweise in Methylsenföl um (HOFMANN, B. 13, 1350). — Die Senföle sind stechend riechende, unzersetzt bleibende Flüssigkeiten, welche auf der Haut Blasen ziehen. Ihre Isomerie mit den Rhodanäthern (s. S. 696) ergiebt sich aus folgenden Reaktionen (HOFMANN, B. 1, 176):

1) Durch Oxydationsmittel (HNO_3) wird aller Schwefel als Schwefelsäure ausgeschieden, während das Alkoholradikal als Alkylamin austritt. $\text{C}_2\text{H}_5\text{NCS} + \text{O}_3 = 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{CO}_2 + \text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$.

2) Nasirender Wasserstoff (aus Zink und Salzsäure) bewirkt Spaltung in Alkylamin und Thioformaldehyd. $\text{C}_2\text{H}_5\text{NCS} + \text{H}_2 = \text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2 + \text{CH}_3\text{S}$. Zugleich erfolgt aber eine Nebenreaktion: $\text{C}_2\text{H}_5\text{NCS} + 6\text{H} = \text{C}_2\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_3 + \text{H}_2\text{S}$.

3) Beim Erhitzen mit conc. Salzsäure im Rohr auf 100° werden H_2S , CO_2 und Alkylamin gebildet. $\text{C}_2\text{H}_5\text{NCS} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2 + \text{COS} + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S}$.

4) Concentrirte Schwefelsäure wirkt heftig ein und bewirkt Spaltung in Alkylamin und Kohlenoxysulfid. $\text{C}_2\text{H}_5\text{NCS} + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2 + \text{COS}$.

5) Die Senföle verbinden sich direkt mit Alkoholen (beim Erhitzen im Rohr auf 100°) zu alkyirten Thiocarbaminsäureäthern (HOFMANN, B. 2, 117). $\text{C}_2\text{H}_5\text{NCS} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{H.CS.OC}_2\text{H}_5$. —

6) Mit Mercaptanen entstehen unter denselben Umständen die analogen, völlig geschwefelten Carbaminsäureäther. $\text{C}_2\text{H}_5\text{NCS} + \text{C}_2\text{H}_5\text{SH} = \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{H.CS.C}_2\text{H}_5$.

7) Die Senföle verbinden sich nicht mit Schwefelwasserstoff.

8) Die Senföle verbinden sich sehr leicht mit Ammoniak, Alkoholbasen, Triäthyl-

phosphin u. s. w. zu substituirten Thioharnstoffen. $C_2H_5.NCS + NH_3 = N(C_2H_5)H.CS$
 $- C_2H_5.NCS + N(C_2H_5)H_2 = CS(N.C_2H_5.H)_2 \dots$

9) Die Senföle scheinen sich direkt mit Alkalidisulfiten zu verbinden. $C_2H_5 + HKSO_3 = N(C_2H_5)H.CS.SO_3K$.

Methylsenföl $CH_3.NCS$. Stechend nach Meerrettig riechende Krystalle. Sch. 34°. Siedep.: 119° (HOFMANN, B. 1, 172).

Aethylsenföl $C_2H_5.NCS$. Flüssig. Siedep.: 134°. Riecht stechend, zu 1 reizend. Erzeugt auf der Haut einen brennenden Schmerz (HOFMANN, B. 1, 26). Gew. = 1,0192 bei 0°, = 0,9972 bei 22°, = 0,8763 bei 133,2° (BUFF, B. 1, 206).

Aethylsenföloxyd $C_6H_{10}N_2S_2O = \frac{N(C_2H_5).CS}{N(C_2H_5).CS} > O$ (?). *Bildung.* Aethylsenföl absolutem Aether gelöst, absorbiert Chlorgas und scheidet ein wenig beständiges $C_6H_{10}N_2S_2Cl_2$ (?) ab. Natronlauge entzieht dem Pulver alles Chlor und hinterlässt Oxyd (SELL, B. 6, 323). — Centimeterlauge, sechseckige Tafeln und Säulen (aus A. Schmelzp.: 42°. Fast unlöslich in Wasser, löslich in Aether, leicht in Alkohol. 1 aus Schwefelammonium sofort Schwefel aus, erzeugt dabei aber keinen Aethylharnstoff).

Aethylsenföl und Aldehydammoniak $C_{14}H_{31}N_5S_2O_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von (1 Mol.) Aethylsenföl mit (2 Mol.) Aldehydammoniak und Alkohol auf 100° (R. B. 9, 573). $2C_2H_5.NCS + 4C_2H_5O.NH_2 = C_{14}H_{31}N_5S_2O_2 + NH_3 + 2H_2O$. — Silberglänzende Nadeln. Schmelzp.: 118—119°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und in Wasser. Zerfällt beim Erwärmen mit Alkalien oder verdünnten Säuren unter Bildung von Aldehyd, NH_3 , Aethylamin u. s. w.

Normalbutylsenföl $C_4H_9.NCS$. Flüssig. Siedep.: 167° (HOFMANN, B. 7, 512).

Isobutylsenföl $C_4H_9.NCS$. Flüssig. Siedep.: 162°; spec. Gew. = 0,9638 bei 15°.

Sekundärbutylsenföl $(C_2H_5.CH_2).CH.NCS$. *Vorkommen.* Im ätherischen Kraut von Cochlearia officinalis (Löffelkraut) (HOFMANN, B. 2, 102). — *Darstellung.* Aus dem Butylamin $C_4H_9.NH_2$ des sekundären Butylalkohols (HOFMANN, B. 7, 512). — Siedep.: 159,5°; spec. Gew. = 0,944 bei 12°.

Tertiärbutylsenföl $(CH_3)_3C.N.CS$. Erstarrt in der Kälte und schmilzt bei -10,5°. Siedep.: 140° bei 770,3 mm. Spec. Gew. = 0,9187 bei 15°, = 0,9003 bei 100°. Riecht angenehm aromatisch (RUDNEW, Z. 11, 179).

Isoamylsenföl $C_5H_{11}.NCS$. Flüssig. Siedep.: 183—184° (HOFMANN, B. 1, 180). Spec. Gew. = 0,9575 bei 0°, = 0,9419 bei 17°, = 0,7875 bei 182° (BUFF, B. 1, 206).

Tertiäramylsenföl $(CH_3)_3C(C_2H_5).NCS$. Flüssig. Siedep.: 166° bei 770 mm. Riecht aromatisch (RUDNEW, Z. 11, 180).

Sekundärhexylsenföl $C_6H_{13}.NCS$. *Darstellung.* Aus sekundärem Hexyljodid (Mannit) (UPPENKAMP, B. 8, 56). — Flüssig. Siedep.: 197—198°. Spec. Gew. = 0,900 bei 15°.

Sekundäroktylsenföl $C_8H_{17}.NCS$. *Darstellung.* Aus sekundärem Octyljodid (Ricinöl) (JAHN, B. 8, 804). — Flüssig. Siedep.: 234°.

Allylsenföl $C_3H_5.NCS$. *Vorkommen.* Als Glukosid (myronsaures Kalium) in Samen des schwarzen Senfes (Sinapis nigra), im Sareptasenf (Sinapis juncea, M. (südliches Russland). — *Bildung.* Rührt man Senfsamen mit Wasser an, so löst sich myronsaures Kalium auf, und dieses wird durch einen stickstoffhaltigen Bestandteil des Senfsamens (Myrosin) in Gährung versetzt (WILL, KÖRNER, A. 125, 257). $C_{10}H_{14}NS_2 = C_3H_5.NCS + C_6H_{12}O_6$ (Glukose) + $KH.SO_4$. (Der schwarze Senfsamen enthält wenig Myrosin, deshalb setzt man, um die Gährung vollständig zu machen, 1 Teil Senfsamen hinzu). Lässt man die Gährung bei 0° vor sich gehen, so bildet sich Senföl etwas von dem isomeren Rhodanallyl (E. SCHMIDT, B. 10, 187). — Bei Behandlung von Schwefelallyl (Knoblauchöl) mit Rhodankalium (WERTHEIM, A. 55). Bei der Destillation von Jodallyl mit Rhodankalium (ZININ, A. 95, 128; BERTHOLD, A. 97, 126), insofern zunächst Rhodanallyl entsteht und dieses sich bei Destillation in Allylsenföl umsetzt (BILLETER, B. 8, 464; GERLICH, A. 178). *Darstellung.* Man weicht den durch Pressen von fettem Oel befreiten Samen des schwarzen Senfes mit 3—6 Thln. Wasser ein, giebt den wässrigen Auszug von weißem Senfsamen ab, lässt 24 Stunden stehen und destilliert das Senföl ab. Ausbeute von 100 Thln. Senfsamen 0,7 Thle.

Flüssig. Siedep.: 150,7° (cor.); spec. Gew. = 1,0282 bei 0°, = 1,0173 bei 15° (KOPP, A. 98, 375). Sehr wenig löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol und Äther. Bleibt Senföl längere Zeit mit Wasser in Berührung, so verliert es Schwefel und geht in Cyanallyl über. — Setzt sich beim Erhitzen mit Schwefelkalium im Rohr um in Allylkalium und Knoblauchöl (Schwefelallyl) (WERTHEIM). — Zersetzt sich mit Zink und Salzsäure in Allylamin, H_2S und CO_2 (OESER, A. 134, 8). — Beim Erhitzen mit Kupfer oder

af 100—140° entsteht Isocyanallyl C_3H_5NC (?) (BULK, A. 139, 63). — Verbindet sich mit gasförmigem Bromwasserstoff und HJ , aber nicht mit HCl (HENRY, Bl. 7, 87). — Senföl verbindet sich direkt mit Aminen, Alkohol, KHS , $KHSO_3$. — Senföl und Zinkäthyl: RABOWSKI, A. 138, 173.

Senfölsilbersulfat $Ag_2SO_4.C_3H_5NCS$. *Bildung*. Beim Fällen einer Lösung von myronarem Kalium mit Silbernitrat. $KC_{10}H_{19}NS_2O_{10} + 2AgNO_3 = Ag_2SO_4.C_3H_5NCS + C_6H_{11}O_4 + NO_2 + KNO_3$ (WILL, KÖRNER, A. 125, 267). — Weißer, käsiger Niederschlag, unlöslich in Wasser. Schwärzt sich am Lichte. Zerfällt beim Kochen mit Wasser in Ag_2S , Ag_2SO_4 , Senföl und Allylcyanid (?). Durch HCl wird $AgCl$ gefällt, aber kein freies Senföl abgeschieden. Mit H_2S wird Silber gefällt und wahrscheinlich ein analoges Quecksilbersalz gebildet. Mit H_2S entsteht Allylcyanid: $Ag_2SO_4.C_3H_5NCS + H_2S = C_3H_5CN + Ag_2S + H_2SO_4 + S$.

Senföl und Aldehyde. 1) $C_{16}H_{31}N_2S_2O_7$. *Bildung*. Beim Erwärmen von (2 Mol.) Aldehydammoniak und (1 Mol.) Allylsenföl mit Alkohol auf 100° (R. SCHIFF, B. 9, 11). $4C_2H_5O.NH_2 + 2C_3H_5SCN = C_{16}H_{31}N_2S_2O_7 + NH_3 + 2H_2O$. — Nadeln. Schmelzp.: 97—108°. Leicht löslich in Alkohol, $CHCl_3$ und heißem Wasser, wenig in kaltem Wasser. Liebt mit Salzsäuregas ein unbeständiges Additionsprodukt. Zerfällt beim Erwärmen mit Säuren oder Alkalien unter Abscheidung von NH_3 , Allylamin und Aldehyd. Beim Erhitzen mit Wasser tritt Spaltung in Aldehyd, NH_3 und Thiosinnamin $NH_2.CS.N(C_2H_5)H$ ein.

2) Furfuramidseföl $C_{15}H_{17}N_2O_3.C_3H_5NCS$. *Darstellung*. Man erhitzt äquivalente Mengen von Allylsenföl und Furfuramid mit Alkohol auf 100° R. SCHIFF, B. 10, 1191. — Nadeln. Schmelzp. 118°. Zersetzt sich bei 135°. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in Aether, leichter in Alkohol.

Senfölsulfonsäure $C_4H_7NS_2O_3 = NH(C_2H_5)CS.SO_3H$. *Bildung*. Man erhält das Kaliumsalz $C_4H_7NS_2O_3.K$ beim Kochen von Senföl mit einer conc. Lösung von Kaliumbifit. $C_3H_5NCS + KHSO_3 = C_4H_7NS_2O_3.K$ (BÖHLER, A. 154, 59). Das Salz krystallisiert in Alkohol in perlmutterglänzenden Blättchen. — Das Silber- und Bleisalz zersetzen sich rasch unter Bildung von Schwefelmetall.

Chlorallylsenföl $C_3H_4Cl.NCS$. *Bildung*. Aus (α ?) Epidichlorhydrin $C_2H_4Cl_2$ und alkoholischem $KCys$ (HENRY, B. 5, 188). — Stechend riechende Flüssigkeit. Siedep.: 185°; spec. Gew. = 1,27 bei 12°.

Bromallylsenföl $C_3H_4Br.NCS$. *Bildung*. Aus (α ?) Epidibromhydrin $C_2H_4Br_2$ und alkoholischem Rhodankalium (HENRY, B. 5, 188). — Siedep.: gegen 200°.

Crotonylsenföl $C_4H_7.NCS$. *Bildung*. Aus Crotonylamin $C_4H_7.NH_2$ (erhalten durch Behandeln von Isobutylbromid mit alkoholischem Ammoniak bei 100°) (HOFMANN, B. 7, 516). — Siedep.: 179°.

Angelylsenföl $C_5H_9.NCS$. Aus Angelylamin $C_5H_9.NH_2$ (erhalten durch Behandeln mit gewöhnlichem Amylenbromid mit Ammoniak) (HOFMANN, B. 8, 106; 12, 991). Siedep.: 190°.

Oenanthylsenföl $C_7H_{11}.NCS$. *Bildung*. Beim Erwärmen einer alkoholischen Lösung von Oenanthodithiureid (aus Oenanthol und CS_2) mit überschüssiger Salzsäure. $C_7H_{11}.CS.NH_2.C_2H_5 + 2HCl = C_7H_{11}(NCS)_2 + 2NH_4Cl$ (SCHIFF, B. 11, 833). — Höchst scharf riechendes, dickes Oel. Verbindet sich mit NH_3 zu Oenanthodithiureid.

Dithiocyansäure $(CNSH)_2$. *Bildung*. Beim Behandeln von Persulfocyanwasserstoff mit Kali (FLEISCHER, A. 179, 204). $C_2N_2H_2S_2 + 2KHO = (KCNH)_2 + S + 2H_2O$. — *Darstellung*. Man übergießt je 50 g Persulfocyanwasserstoff mit der conc. erkalteten Lösung von 10 g KOH in Wasser, reibt durcheinander und filtriert. Das Filtrat versetzt man mit viel absol. Alkohol, wodurch 2 Flüssigkeitsschichten entstehen. Die untere Schicht wird abgehoben und über Schwefelsäure im Vacuum verdunstet. — Die freie Säure wird aus dem Kaliumsalz durch H_2SO_4 gefällt, eine gelbe, weiche Masse fällt, die allmählich erhärtet. Sie ist in kaltem Wasser schwer löslich, leichter in heißem und scheidet sich daraus beim Abkühlen in kleinen Nadeln ab. Die Säure löst sich in Alkohol und Alkalien. Die kalt bereiteten Lösungen der Säure in Wasser und Alkohol zeigen keine Rhodanreaktion, dieselbe tritt aber sofort beim Erhitzen ein. — Ein Ammoniaksalz scheint nicht zu existieren. Beim Verdampfen einer ammoniakalischen Lösung der Säure über Schwefelsäure hinterbleibt die freie Säure. Mischt man das Kaliumsalz mit NH_4Cl , so scheidet sich, beim Verdunsten in der Kälte, KCl aus und dann Rhodanammonium.

$(KCNH)_2 + H_2O$. Gelbe, monokline Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. Reagiert alkalisch. Geht, in Wasser gelöst, allmählich in Rhodankalium über; schneller erfolgt diese Umwandlung beim Kochen mit Wasser, und sofort beim Schmelzen des Salzes. — $(C_2N_2S_2) + 2H_2O$. Rhombische Krystalle. — $Pb(C_2N_2S_2)_2$. Citronengelber, pulveriger Nieder-

schlag. — Eisenchlorid erzeugt in der Lösung des Kaliumsalzes eine dunkelbraunrothe Färbung, welche durch mehr Eisenchlorid schwach rosenroth wird, indem gleichzeitig ein gelber Niederschlag auftritt. — $\text{Cu}(\text{C}_2\text{N}_2\text{S}_2)$. Braunrothes Pulver. Wird von verdünnten Säuren nicht angegriffen. — $(\text{Ag.CNS})_3$. Dunkelgrünes Pulver; — $\text{Ag.K}(\text{C}_2\text{N}_2\text{S}_2)$. Blassgelber Niederschlag; wird beim Waschen mit Wasser zersetzt.

Aethyläther $(\text{C}_2\text{H}_5\text{CNS})_2$. *Bildung.* Aus dem entwässerten Kaliumsalz und Bromäthyl bei 100° . — Dickliche, rothbraune Flüssigkeit. Zersetzt sich beim Kochen unter Bildung von Aethyldisulfid $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}_2$.

Thiocyanursäure $(\text{CNSH})_3$.

Der **Methyläther** $(\text{CN}_3\text{.SCN})_3$ dieser Säure entsteht, neben Methylsenfö, bei mehrstündigem Erhitzen von Rhodanmethyl auf 180° (HOFMANN, B. 13, 1351). — Derselbe krystallisirt und sublimirt unter geringer Zersetzung. Schmelzp.: 188° . Unlöslich in Alkalien und verd. Säuren, löslich in heißem Eisessig. Zerfällt beim Erhitzen mit verd. Salzsäure im Rohr in Cyanursäure und Methylmercaptan.

Schwefelcyan.

1. **Cyansulfid** $(\text{CN})_2\text{S}$. *Bildung.* Aus Jodcyan und Rhodansilber. $\text{AgSCN} + \text{JCN} = \text{AgJ} + (\text{CN})_2\text{S}$ (LINNEMANN, A. 120, 36); aus Chlorschwefel Cl_2S und Cyanquecksilber (LASSAIGNE, A. ch. [2] 39, 117). — *Darstellung.* Man übergießt Rhodansilber mit einer ätherischen Jodcyanlösung, verdunstet zur Trockne und zieht den Rückstand mit CS_2 aus (LINNEMANN). — Rhombische Tafeln oder Blättchen. Schmelzp.: 60° . Sublimirt schon bei $30\text{--}40^\circ$. Riecht wie Jodcyan. Löslich in Wasser, Alkohol, Aether. Unzersetzt löslich in conc. Schwefelsäure; wird von conc. Salzsäure sehr leicht zersetzt. Scheidet aus KJ Jod aus und entwickelt aus KCy Blausäure. Setzt sich mit alkoholischem Kali um in Kaliumcyanat und -rhodanid. $\text{Cy}_2\text{S} + 2\text{KHO} = \text{KCyS} + \text{KCyO} + \text{H}_2\text{O}$. — Zerfällt mit nascentem Wasserstoff, und ebenso durch H_2S oder K_2S , in Blausäure und Rhodanwasserstoff.

Verbindung mit Ammoniak $\text{Cy}_2\text{S.2NH}_3$. *Darstellung.* Man leitet trocknes Ammoniakgas in eine ätherische Lösung von Cyansulfid (LINNEMANN). — Krystallinische Pulver. Schmilzt unzersetzt bei 94° . Leicht löslich in absolutem Alkohol, unlöslich in Aether. Zersetzt sich, in Wasser gelöst, sehr bald. Wird von H_2S nicht verändert. Geht bei längerem Schmelzen in einen gelben Körper über.

2. **Cyandisulfid** (?) Cy_2S_2 . *Bildung.* Beim Behandeln von Cyansilber mit einer Lösung von Chlorschwefel in CS_2 erhielt SCHNEIDER (J. 1868, 312) farblose Krystallblätter von Cyandisulfid (oder Monosulfid), die sich bald gelb färbten. Die gelb gewordene Masse entwickelte bei $25\text{--}30^\circ$ Cyansulfid Cy_2S und hinterließ ein geruchloses, orangefarbiges Krystallpulver (Cyantrisulfid Cy_3S_3 ?).

3. **Thionylcyanid** SO.Cy_2 . *Bildung.* Thionylchlorid SOCl_2 wirkt heftig auf Cyansilber ein. Man zieht das Produkt mit Aether aus (GAUHE, A. 143, 264). — Lange Nadeln. Spec. Gew. = 1,44 bei 18° . Schmilzt bei 70° und sublimirt in Blättchen. Der Dampf reizt zu Thränen. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, leicht löslich in Aether. Zerfällt beim Kochen mit Wasser oder beim Behandeln mit Alkalien oder verdünnten Säuren in Blausäure und schweflige Säure.

4. **Pseudoschwefelcyan** $\text{C}_3\text{N}_3\text{HS}_3 = (\text{SH}).\text{Cy}_3\text{S}$ (?). *Bildung.* Bei der Oxydation von Rhodanwasserstoff durch Salpetersäure (WÖHLER, Gilbert's Ann. 69, 271) oder Chlor (LIEBIG, P. 15, 545). $3\text{CyHS} + \text{Cl}_2 = \text{Cy}_3\text{HS}_3 + 2\text{HCl}$. — *Darstellung.* Man leitet Chlorgas durch wässrige Rhodankaliumlösung. — Man löst 1 Thl. KCNS in 3 Thln. Wasser, gibt $2\text{--}2\frac{1}{2}$ Thle. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,43) hinzu, gießt vom Salpeter ab und erwärmt gelinde. Dem ausgefällten Pseudoschwefelcyan ist Persulfocycansäure beigemengt, welche sich durch anhaltendes Auskochen mit Wasser ausziehen lässt (JAMIESON, A. 59, 339). Den beigemengten Schwefel entfernt man durch CS_2 ; das Präparat hält dann noch etwas Kali (LINNEMANN, A. 120, 42). Zur völligen Reinigung löst man es in conc. Schwefelsäure, fällt mit Wasser und kocht den getrockneten Niederschlag mit absol. Alkohol aus (VÖLCKEL, A. 89, 126). — Gelbes, amorphes Pulver. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether. Löst sich unzersetzt in conc. Schwefelsäure und in verdünnter Kalilauge. Liefert bei längerem Kochen mit Kalilauge Rhodankalium. — Beim Schmelzen mit Aetzkali entstehen Kaliumcyanat und Rhodankalium (PONOMAREW, Ж. 8, 211). Beim Erhitzen mit conc. wässrigem Ammoniak im Rohr auf 100° , entstehen Schwefelammonium und Thioammelin $\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_3\text{S}$; erhitzt man auf 160° , so werden Rhodanwasserstoffmelamin und Rhodanammonium gebildet (P. 1). Beim Erhitzen für sich entwickelt Pseudoschwefelcyan Schwefel und CS_2 und hinterläßt Mellon. — Beim Behandeln mit PCl_5 treten Cyanurchlorid Cy_2Cl_2 , PCl_3 , PSCl_2 , HCl auf.

Schwefel auf (P.). $\text{Cy}_2\text{HS}_2 + 3\text{PCl}_5 = \text{Cy}_2\text{Cl}_2 + \text{HCl} + 2\text{SCl} + \text{PSCl}_2 + 2\text{PCl}_3$. — beim Behandeln mit Kaliumsulfhydrat in thiomelanurensaures Kalium über. — l von Jodphosphor und Wasser oder von dem Gemenge von Zinn und Salzsäure t angegriffen; mit conc. HCl , im Rohr auf $130-140^\circ$ erhitzt, zerfällt es in H_2S , refel und Cyanursäure (GLUTZ, A. 154, 48). $\text{Cy}_2\text{HS}_2 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Cy}_2\text{H}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{S} +$. Die Lösung des Pseudoschwefelcyans in verdünnte Kalilauge giebt mit Essigsäure Bleizucker einen gelbbraunen Niederschlag $\text{Cy}_2\text{S}_3\cdot\text{Pb}(\text{OH})_2$ (?) (VÖLCKEL).

Persulfocycansäure $\text{C}_2\text{N}_2\text{H}_4\text{S}_3 = \begin{matrix} \text{CS.NH} \\ \text{NH.CS} \end{matrix} \text{S}$ (?). *Bildung.* Bei der Einwirkung conc. Säuren auf Rhodanwasserstoff (WÖHLER, *Gilbert's Ann.* 69, 271; LIEBIG, A. 10, 8). $\text{NS} + 3\text{HCl} = \text{C}_2\text{N}_2\text{H}_4\text{S}_3 + \text{HCN} + 3\text{KCl}$. — *Darstellung.* Man versetzt eine kaltgesättigte Lösung von Rhodankalium mit dem 6-8fachen Volum conc. Salzsäure (VÖLCKEL, A. 43, 76), lässt 2 Tage in der Kälte stehen, kocht dann mit Wasser, bis aller Blausäureh verschwunden, und wäscht den Niederschlag mit Wasser. Er wird dann in starkem Ammoniak gelöst, die Lösung mit dem 15-20fachen Volum Wasser verdünnt, zum Kochen erhitzt mit heißer, verdünnter Salzsäure gefällt (GLUTZ, A. 154, 40; vgl. HERMES, Z. 1866, 1867). — Goldglänzende, dünne Nadeln. Kaum löslich in kaltem Wasser, etwas löslich in warmem, leichter löslich in Alkohol und Aether. Unzersetzt löslich in Vitriolöl. Reagirt r. Geht beim Auflösen in kalter Kalilauge in Dithiocycansäure $\text{C}_2\text{H}_2\text{N}_2\text{S}_2$ über; beim Erhitzen mit Kali geht Letztere in Rhodanwasserstoffsäure über. — Zerfällt beim Kochen conc. Salzsäure zum Theil in NH_3 , H_2S , CO_2 und Schwefel. — Wird von nascentem Wasserstoff (Zinn und Salzsäure, Jodphosphor und Wasser) in Thioharnstoff und CS_2 gespalten. $\text{C}_2\text{N}_2\text{S}_3 + \text{H}_2 = \text{CS}(\text{NH}_2)_2 + \text{CS}_2$ (GLUTZ). — Beim Erhitzen mit Anilin wird Thiophenylurea $\text{C}_7\text{H}_4(\text{C}_6\text{H}_5)\text{N}_3\text{S}_2$ gebildet. — Die wässrige Lösung der Persulfocycansäure giebt Metallsalzen (Lösungen von Cu-, Pb-, Ag-, Sn...) gefärbte Niederschläge.

$\text{Pb}(\text{C}_2\text{N}_2\text{S}_3)_2$. Gelber Niederschlag. Unlöslich in Wasser, Alkohol und verdünnten Säuren (VÖLCKEL). — $\text{Ag}_2(\text{C}_2\text{N}_2\text{S}_3)_2$. Gelber Niederschlag, erhalten durch Fällen einer alkoholischen Lösung der Persulfocycansäure mit AgNO_3 (ATKINSON, Soc. 32, 254). Verhalten gegen Wasser: ATKINSON, Soc. 37, 226.

Acetylpersulfocycansäure $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{S}_3\text{O} = \text{C}_2\text{H}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})\text{N}_2\text{S}_3$. *Bildung.* Beim Erhitzen von (3 Thln.) trockenem Rhodanammonium mit (2 Thln.) Eisessig oder Essigsäuredioxid auf höchstens 80° (NENCKI, LEPPERT, B. 6, 902); beim Kochen von Persulfocycansäure mit Essigsäureanhydrid (CLERMONT, Bl. 25, 525). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). 1 Thle. Wasser lösen bei 15° 0,08 Thle. und bei 100° 0,11 Thle. Substanz (CLERMONT). — Leicht löslich in Alkohol und Aether. Die Lösungen reagiren sauer und geben mit den meisten Metallsalzen amorphe Niederschläge. Leicht und unzersetzt löslich in verdünntem Ammoniak, wird von festen Alkalien rasch zersetzt. Beim Erhitzen mit Ammoniak auf 100° entstehen Ammoniumacetat, $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ und Rhodanammonium. Beim Behandeln mit Salzsäure oder mit Essigsäure und Eisenfeile wird Thioharnstoff $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ gebildet. — $[(\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{OS})_2\text{Cu}]_2 + \text{CuO}$. Olivengrüner Niederschlag, der bald roth wird.

Thioammelin $\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_3\text{S}$. *Bildung.* Bei 3stündigen Erhitzen von je 6-7 g Pseudoschwefelcyan mit 40 ccm conc., wässrigem Ammoniak auf 100° (PONOMAREW, Z. 8, 222). $\text{C}_3\text{N}_3\text{HS}_2 + 4\text{NH}_3 = \text{C}_3\text{H}_3\text{N}_3\text{S} + (\text{NH}_4)_2\text{S}_2$. Den Röhreninhalt kocht man mit Wasser, bis alles Schwefelammonium verjagt ist, filtrirt und dampft das Filtrat ein. Der ausgeschiedene Körper wird mit kaltem Wasser gewaschen, in verdünnter Natronlauge gelöst und mit Essigsäure ausgefällt. — Fällt aus concentrirten Lösungen amorph aus; aus verdünnten scheidet es sich in Krystallkörnern ab. Wenig löslich in kaltem Wasser; leicht löslich in 145 Thln. kochenden Wassers. Leicht löslich in Alkalien und Säuren. Erhitzen mit festem Aetzkali in NH_3 , Kaliumcyanat und Rhodankalium. Erhitzen mit conc. Ammoniak auf 200° entstehen Melamin $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6$ und Schwefelammonium. $\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_3\text{S} + 3\text{NH}_3 = \text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6 + (\text{NH}_4)_2\text{S}$. — Conc. Salpetersäure erzeugt schon bei Kälte Ammelin $\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_3\text{O}$; dieselbe Zerlegung bewirkt Natronlauge nach längerem Erhitzen. — Beim Erhitzen mit Salzsäure auf $150-160^\circ$ treten H_2S , NH_3 und Cyanursäure auf. $\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_3\text{S} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{HCl} = \text{C}_3\text{N}_3\text{H}_3\text{O}_3 + 2\text{NH}_4\text{Cl} + \text{H}_2\text{S}$.

Eine ammoniakalische Silberlösung giebt mit überschüssiger, ammoniakalischer Ammelinlösung einen flockigen Niederschlag $\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_3\text{S}\cdot\text{Ag}$. Bei überschüssiger Silberlösung entsteht ein pulveriger Niederschlag $\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_3\text{S}\cdot\text{Ag}$, (P.).

Thiomelanurensäure $\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_4\text{S}_2 = (\text{NH}_2)_2\text{Cy}_2(\text{HS})_2$. *Bildung.* Beim Kochen von Pseudoschwefelcyan mit Kaliumsulfhydrat (JAMIESON, A. 59, 339). $2\text{C}_3\text{HN}_3\text{S}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{C}_3\text{H}_4\text{N}_4\text{S}_2 + \text{CO}_2 + 2\text{CN}(\text{SH}) + \text{S}_2$. — Entsteht in sehr kleiner Menge beim Erhitzen von Pseudoschwefelcyan mit wässrigem Ammoniak auf 100° , neben Thioammelin (PONOMAREW, Z. 8, 222). — *Darstellung.* Man erwärmt Pseudoschwefelcyan mit gesättigtem Kaliumsulfhydrat, so lange noch H_2S entweicht, dann filtrirt man vom ausgeschiedenen Schwefel ab.

Schwefel ab und concentrirt das Filtrat. Erst scheidet sich ein Krystallpulver ab, das Nadeln von Thiomelanurensäure. Letztere führt man durch Kochen mit Wasser und in das Baryumsalz über und zerlegt das Baryumsalz mit Essigsäure (PONOMAREW).

Kleine Nadeln. Kaum löslich in kaltem Wasser. 1 Thl. löst sich in 30 kochenden Wassers (P.). Viel leichter löslich in Rhodanammoniumlösung. Fast in Alkohol und Aether. Reagirt sauer; einbasische Säure, zerlegt Carbonate. Geht beim Erhitzen mit Säuren (H_2SO_4 , HCl , HNO_3) in Cyanursäure über. $(\text{NH}_2)_2\text{Cy}_3(\text{HS})_2 = \text{Cy}_3(\text{OH})_3 + \text{NH}_3 + 2\text{H}_2\text{S}$. — Beim Kochen mit Natronlauge wird Schwefel gebildet. — Geht bei längerem Erhitzen mit Ammoniak im Rohr in Melamin über. Entwickelt bei $140\text{--}150^\circ$ Schwefelwasserstoff und hinterlässt bei starker Hitze Mellon.

$\text{Na.C}_3\text{H}_3\text{N}_4\text{S}_2 + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Tafeln (J.). — $\text{K.C}_3\text{H}_3\text{N}_4\text{S}_2 + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Rhombische, äußerst leicht löslich in Wasser und Alkohol (J.). Hält $2\text{H}_2\text{O}$ (P.). — $\text{Mg}(\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_4\text{S}_2)_2$. Nadeln, leicht löslich in Wasser (J.). — $\text{Ca}\bar{\text{A}}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. Triklone Krystalle (J.). — $4\text{H}_2\text{O}$. Tetragonale Tafeln (J.). — $\text{Ba}\bar{\text{A}}_2 + 5\text{H}_2\text{O}$. Nadeln (J.). Hält $6\text{H}_2\text{O}$; monoklone, wenig löslich in kaltem Wasser (P.). — $\text{Ag}.\bar{\text{A}}$. Voluminöser, flockiger Niederschlag, löslich in Wasser (J.). — Die übrigen Salze der schweren Metalle sind amorphe, Niederschläge.

8. Thioprussiamsäuren. *Bildung.* Beim Erhitzen von Rhodanammonium über die Temperatur hinaus, bei der Thioharnstoff gebildet wird (CLAUS, A. 179, 148), entsteht zunächst Dithiodiprussiamsäure und dann ein Gemenge von Monothiodiprussiamsäure und dem sauren Ammoniaksalz der Dithiotriprussiamsäure. Alle 3 Thioprussiamsäuren entwickeln bei $300\text{--}400^\circ$ NH_3 , CS_2 , Schwefel und hinterlassen Melamin. conc. Salzsäure führt sie in Melamin über; beim Erwärmen mit Salzsäure zerfallen sie in NH_3 , H_2S und Cyanursäure.

Dithiodiprussiamsäure $\text{C}_6\text{H}_7\text{N}_9\text{S}_2 = (\text{NH}_2)_2\text{Cy}_3.\text{NH}.\text{Cy}_3(\text{HS})_2$. *Darstellung.* Man erhitzt Rhodanammonium in einer Schale, bis eine lebhaftere Dampfentwicklung erfolgt, ein brauner, dichter, kleinblasiger Schaum bildet. Man setzt dann das Schmelzen kurze Zeit fort, lässt erkalten und übergießt mit dem 2—3fachen Volum kalten Wassers. Die Hauptmasse (Rhodanammonium und Thioharnstoff) löst sich; den Rückstand kocht man viel Wasser, filtrirt und dampft ein. Die ausgeschiedene Säure wird mit wässrigem Ammoniak gewaschen (um NH_4CyS zu entfernen) und in 400 Thln. kochenden Wassers gelöst. Aus der Lösung krystallisiren aus kochendem Wasser ist mehrere Male zu wiederholen.

Gelblichweißes Pulver, von undeutlich krystallinischer Struktur. Unlöslich in kaltem Wasser und Alkohol, schwer löslich in heißem Wasser. Die wässrige Lösung reagirt sauer und giebt mit Metallsalzen Niederschläge (mit AgNO_3 — gelblichweißer Niederschlag; mit CuSO_4 — schmutziggrüner Niederschlag...).

Monothiodiprussiamsäure $\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_{10}\text{S} = (\text{NH}_2)_2\text{Cy}_3.\text{NH}.\text{Cy}_3(\text{NH}_2)(\text{HS})$. *Darstellung.* Man schmilzt Rhodanammonium in einer Schale auf offenem Feuer, bis die Entwicklung der Dämpfe, die nach dem Auftreten des dicken, braunen Schaumes längere Zeit stürzen statten geht, nachgelassen hat. Dann lässt man erkalten, wäscht mit kaltem Wasser den Rückstand wiederholt mit heißem Wasser aus. Aus den heiß bereiteten Auszügen scheidet sich beim Concentriren zunächst etwas Dithiodiprussiamsäure aus. Man filtrirt, verdunstet die Trockne, entzieht dem Rückstande durch kaltes Wasser Rhodanammonium und behandelt dann mit Alkohol. Hierbei geht das dithiotriprussiamsaure Ammoniak in Lösung.

Im feuchten Zustande erscheint die Monothiodiprussiamsäure als eine gelbe oder flockige Masse; nach dem Trocknen ist sie ein grauweißes Pulver. Unlöslich in kaltem Wasser und Alkohol, ziemlich leicht löslich in heißem Wasser. Die Lösung reagirt schwach sauer und giebt mit Eisenchlorid eine blutrothe Färbung (Rhodanwasserstoff). Eine concentrirte, heißgesättigte Lösung der Säure giebt mit Zuckerkalium eine Fällung, die sich auf Zusatz von etwas Wasser beim Kochen leicht auflöst (Unterschied von Rhodanwasserstoff).

Dithiotriprussiamsaures Ammoniak $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{N}_{15}\text{S}_2 = (\text{NH}_2)_2\text{Cy}_3.\text{NH}.\text{Cy}_3(\text{NH}_2)(\text{HS})(\text{SNH}_2)$. Krystallpulver (aus Wasser); kleine Nadeln (aus Alkohol). Leicht löslich in heißem Wasser und heißem Alkohol, schwer in kaltem Wasser und gar nicht in kaltem Alkohol. Die wässrige Lösung reagirt schwach sauer; sie giebt mit Eisenchlorid eine blutrothe Färbung und mit Bleizucker, in concentrirter Lösung, in heißem Wasser vollkommen löslichen Niederschlag. Entwickelt mit Kalilauge in der Kälte, Ammoniak. Die freie Säure ist noch nicht rein erhalten worden.

9. Chrysean $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}_3\text{S}_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von H_2S in eine conc. wässrige Cyankaliumlösung. $4\text{KCN} + 5\text{H}_2\text{S} = \text{C}_4\text{H}_5\text{N}_3\text{S}_2 + 2\text{K}_2\text{S} + \text{NH}_4.\text{HS}$. — Die ausgeschiedenen gelben Krystalle werden mit kaltem Wasser gewaschen und aus

er umkrystallisirt (WALLACH, B. 7, 902). — Goldglänzende, gelbe Nadeln. Schwerlich in kaltem Wasser, leichter in heißem. Löslich in Alkohol, Aether, Alkalien und Säuren. Reagirt neutral; verbindet sich nicht mit Basen oder Säuren. Fichtenholz, in salz- oder schwefelsaure Lösung getaucht, färbt sich sofort roth. Die wässrige Lösung Thryseans giebt mit Eisenchlorid beim Erwärmen eine schwarze Fällung; mit AgNO_3 hochrothen, sich schnell schwärzenden Niederschlag. — Zerfällt beim Digeriren mit Wasser und HgO in H_2S und Blausäure. Salpetrige Säure erzeugt einen rothen, schwer löslichen Körper.

Verbindung $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4\text{S}_4\text{O}$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von PCl_5 auf eine alkoholische Rhodankaliumlösung (LÖSSNER, J. pr. [2] 7, 474). — Feine weiße Nadeln.

Verbindung $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2\text{N}_2\text{S}$. *Bildung.* Gleiche Moleküle Chloralhydrat und Rhodanionium werden zusammengeschmolzen und, sobald die Masse sich braun färbt, abgibt, mit kaltem Wasser gewaschen und das Unlösliche mit heißem Alkohol (von 90°) extrahirt (NENCKI, SCHAPPER, J. pr. [2] 18, 430). $2\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2\text{HO} + 2\text{NH}_4\text{CNS} = \text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2\text{N}_2\text{S} + 2\text{NH}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$. — Lange, farblose Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich, ohne zu schmelzen, bei 180° . Unlöslich in Wasser, verdünnten Alkalien und Säuren, wenig löslich in kaltem Alkohol oder Aether. Zerfällt beim Erwärmen mit conc. Schwefelsäure unter Entwicklung von NH_3 und Chloral. Die alkoholische Lösung röthet sich nicht mit Eisenchlorid. Durch Jod oder Metalloxyde wird der Substanz der Schwefel nicht entzogen.

Selencyanwasserstoff CNSeH . Die Selencyanmetalle entsprechen den Metallrhodanüren. Analog den letzteren entstehen sie durch Anlagern von Selen an Cyanmetalle (CROOKES, B.). — Die freie Säure lässt sich durch Zerlegen des Bleisalzes mit H_2S darstellen. Sie ist sehr unbeständig und nur in wässriger Lösung bekannt. Letztere reagirt sehr sauer, Eisen und Zink, zerlegt Carbonate, lässt sich aber selbst im Vacuum nicht condensiren. Säuren scheiden sofort Selen aus. $\text{HCNSe} = \text{HCN} + \text{Se}$ (Unterschied und Trennung des Selen vom Schwefel). Mit Eisenchlorid giebt Selencyankalium keine rothe Fällung, sondern es scheidet sich sofort Selen aus.

KCNSe . *Darstellung.* Frisch gefälltes Selen wird in Cyankalium gelöst, ein Gehalt an O durch Kochen entfernt und das Selencyankalium durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt (SCHIELLERUP, A. 109, 125). — Sehr zerfließliche Nadeln. Reagirt stark alkalisch. — Wenn man langsam Chlor in eine wässrige, ziemlich concentrirte Lösung von KCySe , so scheidet sich zunächst ein sehr unbeständiger, rother Körper ab, der aus wasserhaltigem Aether in kleinen Krystallen, mit blauem Flächenschiller anschießt. Durch mehr Chlor geht der rothliche Körper in ein gelbes Krystallpulver über (KYPKE, NEIGER, A. 115, 207). —

$\text{SeCN}_3 \cdot \text{HgCl}_2$. *Darstellung.* Beim Versetzen von KSeCy mit überschüssigem Sublimat (CROOKES). — Gelbliche Krystalle, wenig löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol. —

CNSe_3 . Citronengelbe Nadeln, löslich in heißem Wasser, unlöslich in Alkohol (CROOKES).

$\text{KCySe} \cdot \text{PtCySe}$. *Darstellung.* Aus KCySe und Platinchlorid (CLARKE, B. 11, 1325). — Schwarze Schuppen, im durchfallenden Lichte granatroth. Spec. Gew. = 3,377 bei $10,2^\circ$. Löslich in Alkohol. — AgSeCy . Krystallinischer Niederschlag, unlöslich in Wasser, fast unlöslich in H_2S und in kalten, verdünnten Säuren (CROOKES). — $\text{KCySe} \cdot \text{AuCySe}$? *Bildung.* Aus AuCl_3 und KCySe (CLARKE). — Sehr unbeständige, dunkelrothe Prismen.

Selencyanalyl (?) $\text{C}_2\text{H}_2\text{CySe}$. *Bildung.* Aus Jodallyl und KCySe (SCHIELLERUP, A. 109, 125). — Höchst widrig riechendes Oel.

Selencyanmethylen $\text{CH}_2(\text{SeCy})_2$. *Darstellung.* Aus CH_2I_2 und alkoholischem Selencyankalium (PROSKAUER, B. 7, 1281). — Rhomboeder (aus Alkohol). Schmelzp.: 132° . Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol. Färbt sich, durch Abscheidung von Selen, erst weiß, dann roth. Wird von Salpetersäure in eine Säure $(\text{CH}_2(\text{SeO})_2\text{H})_2$ übergeführt, ein schwerlösliches Baryumsalz und ein unlösliches Bleisalz bildet.

Selencyanäthylen $\text{C}_2\text{H}_2(\text{SeCy})_2$. *Bildung.* Aus $\text{C}_2\text{H}_2\text{Br}_2$ und alkoholischem KSeCy (PROSKAUER). — Farblose Nadeln. Schmelzp.: 128° . Unlöslich in kaltem Wasser und Aether, schwer löslich in heißem Wasser und kaltem Alkohol. Löst sich unzersetzt in kalter Salpetersäure, geht aber beim Kochen damit in die Säure $\text{C}_2\text{H}_2(\text{SeO})_2\text{H}_2$ über.

Selencyan Cy_2Se (?). *Bildung.* Beim Eintragen von AgCy in eine Lösung Selenäthyl in CS_2 (SCHNEIDER, Z. 1867, 128). — Blättchen. Färbt sich an feuchter Luft schwarz und entwickelt Blausäure.

Cyanamid $\text{CN} \cdot \text{NH}_2 = \text{C}(\text{NH}_2)_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von Chlorcyan in eine wässrige Ammoniaklösung (CLOËZ, CANNIZZARO, A. 78, 229). $\text{CyCl} + 2\text{NH}_3 = \text{CyNH}_2 + \text{H}_2\text{Cl}$. — Beim Ueberleiten von CO über erhitztes Natriumamid (BEILSTEIN, GEUTHER, B. 93). Die Reaktion verläuft nach folgendem Schema: $1) \text{NaNH}_2 + \text{CO} = \text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{ONa}$;

— 2) $\text{NH}_2\text{CO}_2\text{Na} = \text{NCONa} + \text{H}_2\text{O}$; — 3) $\text{NCONa} + \text{NaNH}_2 = \text{CN.NNa} + \text{H}_2\text{O}$ (DRECHSEL, *J. pr.* [2] 16, 203). — Beim Entschwefeln von Thioharnstoff mit HgO (VOLHARD, *J. pr.* [2] 9, 25; vgl. BAUMANN, *B.* 6, 1371). $\text{CS}(\text{NH}_2)_2 - \text{H}_2\text{S} = \text{CN}_2\text{H}_2$. Wie Quecksilberoxyd wirken auch HgCl_2 , PbO_2 , Bleiessig und unterchlorige Säure auf Thioharnstoff ein (MULDER, SMIT, *B.* 7, 1636). — *Darstellung.* Man trägt portionsweise frisch gefälltes, feuchtes Quecksilberoxyd (erhalten durch Fällen einer siedenden Sublimatlösung mit Natronlauge, Kochen des Niederschlags mit überschüssigem Natron und sorgfältiges Auskochen desselben mit Wasser) in eine kaltherreitete, nicht ganz gesättigte, wässrige Lösung von Thioharnstoff ein. Ueberschüssiges Quecksilberoxyd ist zu vermeiden, weil sonst das unlösliche Quecksilbersalz des Cyanamids entsteht (EXER, *Bl.* 24, 273). Sobald ein Tropfen der Flüssigkeit mit ammoniakalischer Silberlösung keinen Niederschlag von Schwefelsilber mehr giebt (Abwesenheit von Thioharnstoff) wird filtrirt, das Filtrat möglichst rasch auf ein kleines Volumen eingedampft und dann im Vacuum über H_2SO_4 eingetrocknet. Den Rückstand nimmt man in Aether auf; Dicyandiamid bleibt hierbei ungelöst (VOLHARD; DRECHSEL, *J. pr.* [2] 11, 298). PRÄTORIUS (*J. pr.* [2] 21, 131) findet es vortheilhafter, das Cyanamid durch Entschwefeln des Thioharnstoffes mit HgO in absolut-alkoholischer Lösung darzustellen (nach BAUMANN, *B.* 6, 1376). Ausbeute: 36–38%, von Thioharnstoff. — Die bei der Darstellung von Thioharnstoff erhaltenen Rückstände werden erhitzt, bis schwefelfreies Melam zurückbleibt. Gleiche Theile dieses Melams und gebrannter Kalk (CaO) werden innig gemischt und zum hellen Rothglühen erhitzt. Die Masse wird in kaltes Wasser eingetragen, die wässrige Lösung mit CO_2 gesättigt, zum Sieden erhitzt und nach dem Filtriren rasch auf dem Wasserbade eingedampft (DRECHSEL, *J. pr.* [2] 21, 79).

Verhalten des Cyanamids: DRECHSEL, *J. pr.* [2] 11, 301; PRÄTORIUS, *J. pr.* [2] 21, 129.

Farblose Krystalle. Schmelzp.: 40° . Bleibt beim Verdunsten der Lösungen flüssig zurück, erstarrt aber beim Berühren mit einem spitzen Körper. Zerfließlich; in Wasser äußerst leicht löslich; sehr leicht löslich in Alkohol und Aether; wenig löslich in CHCl_3 , Benzol. — Ueber seinen Schmelzpunkt erhitzt, geht Cyanamid, unter heftiger Reaktion, zunächst in das polymere Dicyandiamid über, welches aber hierbei zum Theil gleich weiter in NH_3 und Melam zerfällt (DRECHSEL, *J. pr.* [2] 13, 331). Cyanamid geht auch bei längerem Aufbewahren in Dicyandiamid über; die Umwandlung erfolgt augenblicklich, wenn man eine mit NH_3 versetzte, ammoniakalische Cyanamidlösung abdampft. Durch Erwärmen von Cyanamid mit Phenol und absol. Alkohol wird ebenfalls Dicyandiamid erhalten (PRÄTORIUS). — Setzt man einer ätherischen Cyanamidlösung etwas Salpetersäure zu, so scheidet sich salpetersaurer Harnstoff aus (CLOËZ , CANNIZZANO). $\text{CN.NH}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}(\text{NH}_2)_2$. Cyanamid erhitzt sich mit 50procentiger Schwefelsäure und geht dabei größtentheils in Harnstoff über; zugleich entstehen Ammelid und Ammoniak. Ähnlich wirkt Phosphorsäure (BAUMANN, *B.* 6, 1373). Beim Erwärmen mit Alkohol und Salicylsäure wird auch Harnstoff gebildet und daneben Salicylsäureester. Ebenso nur langsamer, wirkt Milchsäure. Concentrirte Ameisensäure erzeugt Harnstoff und CO (PRÄTORIUS). — Mit Haloidsäuren verbindet sich Cyanamid direkt. Cyanamid verbindet sich mit freiem Schwefelwasserstoff langsam, rascher mit gelbem Schwefelammonium zu Thioharnstoff (BAUMANN, *B.* 6, 1375; 8, 26; vgl. MULDER, SMIT, *B.* 7, 1634). Thioharnstoff wird auch gebildet beim Vermischen von Cyanamid mit Thiocessigsäure in Alkohol (BAUMANN; PRÄTORIUS). — Cyanamid liefert bei der Einwirkung von Zn und Salzsäure Ammoniak und Methylamin. $\text{CN.NH}_2 + \text{H}_2 = \text{CNH} + \text{NH}_3$, und $\text{CN} + \text{H}_4 = \text{CH}_3\text{NH}_2$ (DRECHSEL). Beim Erwärmen von Cyanamid mit Kaliumnitrit tritt heftige Reaktion ein, und es entstehen CO_2 , Stickstoff und Dicyandiamid (DRECHSEL). $4\text{CN.NH}_2 + 4\text{KNO}_2 = 2\text{K}_2\text{CO}_3 + 8\text{N} + (\text{CN.NH}_2)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. Mit Silbernitrit erhält man AgCy und Cyanamidsilber. $3\text{CN.NH}_2 + 4\text{AgNO}_2 = \text{CN.NAg}_2 + \text{AgCN} + \text{AgNO}_3 + \text{CO}_2 + 6\text{N} + 3\text{H}_2\text{O}$.

Im Cyanamid können beide Wasserstoffatome durch Metalle vertreten werden, eben durch Alkohol- und Säureradikale. Natriumcyanamid absorbirt in wässriger Lösung O und bildet cyanamidkohlensaures Salz. Aus Natriumcyanamid und Chlorameisensäure entsteht Cyanamidkohlensäureester $\text{CN.N}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$. Mit Chloressigester entsteht unter diesen Umständen Melidoessigsäureester $(\text{N}_3\text{H}_5\text{Cy}_3).\text{CH}_2.\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$. Cyanamid verbindet sich mit den Amidosäuren $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NO}_2$ direkt, namentlich bei Gegenwart von etwas Ammoniak; aus Cyanamid und Methylglycin $\text{CH}_3\text{NH}.\text{CH}_2.\text{CO}_2\text{H}$ resultirt Kreatin. Beim Erhitzen von Cyanamid mit Oxaläther entsteht ein Formomelamin $\text{C}_2\text{H}_4(\text{CHO})_2$ genannter Körper. — Cyanamid vereinigt sich in höherer Temperatur mit Salzsäure zu salzsaurem Guanidin; mit salzsaurem Hydroxylamin zu salzsaurem Oxyguanidin. Erhitzt man Cyanamid mit Rhodanammonium, so erhält man rhodanwasserstoffsäures Guanidin. Cyanamid verbindet sich direkt mit Cyan zu einem geblichen, amorphen Pulver (BAUMANN, *J.* 1861, 530). Mit Alloxantin verbindet sich Cyanamid zu Isoharnsäure. Cyanamid vereinigt sich mit Guanidin zu Diguandid $\text{C}_2\text{H}_7\text{N}_5$. Cyanamid verbindet sich direkt mit Chloral; ebenso mit Aldehyd, aber unter Wasseraustritt.

Metallsalze des Cyanamids: DRECHSEL, *J. pr.* [2] 11, 307. Die Cyanate der Erden und vieler anderen Metalle zerfallen beim Schmelzen in Cyanamidsalze und CO_2 (DRECHSEL, *J. pr.* [2] 16, 205). $\text{Ca}(\text{CNO})_2 = \text{CO}_2 + \text{CaN.CN}$. Beim Glühen von (reinem) Natrium im Stickstoffstrome entsteht etwas Cyanamidnatrium. $\text{Ba}(\text{CN})_2 + \text{N} = \text{BaN.CN} + (\text{N}_2)$ — auch beim Glühen von Cyankalium mit Aetznatron ($2\text{KCN} + 4\text{NaOH} = 2\text{N}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$) oder von Kaliumcyanat mit Aetznatron ($2\text{KCN} + 4\text{NaOH} = 2\text{N}_2 + \text{K}_2\text{CN}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$) entstehen etwas Cyanamidsalze (DRECHSEL, *J. pr.* [2] 83). — Beim Schmelzen von Natriumamid mit Natriumcyanat entsteht Dinatriumamid. $\text{CNONa} + \text{NaNH}_2 = \text{CN.NNa} + \text{H}_2\text{O}$ (DRECHSEL). Durch wässrige Alkalien und Erden kann nur 1 Wasserstoffatom des Cyanamids vertreten werden; die Dimetallsalze können nur auf trockenem Wege bereitet werden und verlieren beim Lösen in Wasser nur die Hälfte des Metalls. Durch schwere Metalle werden aber vorzugsweise beide Wasserstoffatome im Cyanamid vertreten.

CN.NHNa. Darstellung. Durch Eingießen einer Lösung von Cyanamid in absolutem Alkohol in eine Lösung von Natrium in absolutem Alkohol. — Feines Krystallpulver, sehr leicht löslich in Wasser, wenig in Alkohol, unlöslich in Aether. Zieht an der Luft sehr rasch Feuchtigkeit und CO_2 an. Zerfällt beim Schmelzen in Cyannatrium, NH_3 und Stickstoff. — **Na₂CN₂. Darstellung.** Aus Natriumamid und Natriumcyanat s. oben; beim Schmelzen von Natriumamid mit Natriumamid. $\text{Na.NHCN} + \text{Na.NH}_2 = \text{Na}_2\text{CN}_2 + \text{NH}_3$ (DRECHSEL, *J. pr.* [2] 21).

— Gibt beim Schmelzen mit Kohle Cyannatrium. $\text{Na}_2\text{CN}_2 + \text{C} = 2\text{NaCN}$. — **NaK.CN₂. Darstellung.** Beim Ueberleiten von Natriumdampf und Stickstoff über glühendes Cyankalium. $\text{KCN} + \text{Na} = \text{NaK.CN}_2$ (DRECHSEL, *J. pr.* [2] 21, 81). — **Ca.CN₂. Bildung.** Durch Schmelzen

Calciumcyanat (D. ; durch Glühen von Melam mit Aetzkalk (G. MEYER, *J. pr.* [2] 18, 425). — beständig in der Hitze, zerfällt aber mit Wasser sofort in das einbasische Salz. $2\text{Ca.CN}_2 + \text{O} = \text{Ca.CN.NH}_2 + \text{Ca(OH)}_2$. Das Salz Ca.CN.NH_2 entsteht auch durch Auflösen von Melam in Cyanamid. — Bei längerem Stehen einer conc. wässrigen Lösung von Calciumamid scheiden sich glänzende Nadeln des Salzes $\text{CN.NCa.OH} + 6\text{H}_2\text{O}$ aus. Das Salz ist in Wasser schwer löslich (MEYER). — **Hg.CN₂.** Weißer Niederschlag erhalten aus Cyanamid, NH_3 und Kalilauge. — Löslich in verd. Salzsäure (ENGEL, *B.* 24, 273). — **Pb.CN₂.** Cyanid erzeugt in einer mit NH_3 versetzten Bleizuckerlösung einen blassgelben, amorphen Niederschlag, der sehr rasch citronengelb und krystallinisch wird. Leicht löslich in verdünnten Säuren.

CN₂. Braunschwarzer Niederschlag (ENGEL). — **Ag₂.CN₂.** Amorpher, hochgelber Niederschlag, leicht löslich in verdünnter Salpetersäure, fast unlöslich in verd. Ammoniak. Verpufft beim Erhitzen (BEILSTEIN, GEUTHER, *J.* 108, 99). Löst sich beim Kochen mit Ammoniak und krystallisiert beim Erkalten in mikroskopischen, gelben Nadeln: dabei entsteht zugleich Dicyandiamid (DRECHSEL).

Verbindungen des Cyanamids mit Säuren: DRECHSEL, *J. pr.* [2] 11, 315; MULDER, *J.* 1634. — **CN.NH₂.2HCl. Darstellung.** Beim Einleiten von trockenem Salzsäuregas in eine Lösung von Cyanamid in absoluten Aether. — Krystallpulver. Aeusserst leicht löslich in Wasser, ziemlich schwer in absolutem Alkohol, fast unlöslich in Aether. Wird nicht durch Wasser zersetzt. Verbindet sich nicht mit PtCl_4 oder AuCl_3 . — Die alkoholische Lösung der Verbindung nimmt Quecksilberoxyd auf, und beim Verdampfen krystallisiert die Verbindung $\text{NH}_2\text{HgCl} + 3\text{H}_2\text{O}$. Dieselbe ist in Wasser leicht löslich (DRECHSEL). — **CN.NH₂.2HBr (D. ;**

Alkylderivate des Cyanamids. Bildung. Beim Einleiten von Chlorcyan in eine ätherische Lösung von Methyl-, Aethylamin u. s. w. entstehen Methyl-, Aethylecyanid u. s. w. (CLOEZ, CANNIZZARO, *J.* 90, 95). Beim Entschwefeln von alkylierten Thioharnstoffen mit HgO (HOFMANN, *B.* 3, 264). $\text{CH}_3\text{NH.CS.NH}_2 + \text{H}_2\text{S} = \text{CH}_3\text{NH.CN}$.

Die alkylierten Cyanamide sind neutrale, syrupartige Körper, die sich nicht mit HCl oder PtCl_4 verbinden. Bei wiederholtem Eindampfen ihrer wässrigen Lösung gehen sie durch Verdreifachung des Moleküls in alkylierte Melamine über (vgl. BAUMANN, *B.* 7, 2).

Methylecyanamid $\text{CN.NH(CH}_3\text{)}$ geht in wässriger Lösung rasch in Trimethylamin über. In trockener Luft hält es sich einige Monate unverändert (BAUMANN, *B.* 372).

Diäthylecyanamid $\text{CN.N(C}_2\text{H}_5\text{)}_2$. Aethylecyanamid zerfällt beim Destilliren in Diäthylecyanamid und eine krystallisierte Base $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}_4$ (Aethylecyanandiamid) (CLOEZ, CANNIZZARO). Diäthylecyanamid entsteht auch aus Cyanamidsilber und Jodäthyl (R. SCHIFF, FLETT, *B.* 428). — Flüssig. Siedep.: 186° (S., F.); 190° (Cl., C.). Zerfällt beim Behandeln mit Säure in CO_2 , NH_3 und Diäthylamin.

Allylcyanamid, Sinamin $\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_2 = \text{CN.NH(C}_3\text{H}_5\text{)}$ oder $= (\text{CN.NHC}_3\text{H}_5)_2$. **Bildung.** Beim Erwärmen von Allylthioharnstoff mit frisch gefälltem Bleioxydhydrat in Wasserbade (WILL., *J.* 52, 15). Das Produkt der Reaktion ist ein dicker Syrup, welchem sich bei mehrmonatlichem Stehen Krystalle ausscheiden. — Krystallisiert mit

$\frac{1}{2}$ Mol. Wasser ($2C_4H_6N_2 + H_2O$) in monoklinen, vierseitigen Säulen. Schmilzt b unter Verlust des Krystallwassers. Löslich in Wasser, Alkohol und Aether. stark alkalisch. Fällt Metalloxyde, treibt das Ammoniak aus seinen Salzen aus bindet sich mit Oxalsäure zu einem schwer krystallisirenden Salze; mit anderen konnten keine festen Salze erhalten werden. — $C_4H_6N_2 \cdot HgCl_2$. Niederschlag. — $2C_4H_6N_2$ Gelblich weißer, flockiger Niederschlag.

Aethylallyloyanamid $C_6H_{10}N_2 = CN.N(C_2H_5)(C_3H_5)$ oder $(CN.NC_2H_5.C_3H_5)$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Aethylallylthioharnstoff mit Bleioxydhydrat un lauge (HINTERBERGER, A. 83, 348). — Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 100° U in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Reagirt alkalisch. Schmeckt sehr — $2C_6H_{10}N_2 \cdot 3HgCl_2$. Weißer, flockiger Niederschlag. — $(C_6H_{10}N_2 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$.

Säurederivate des Cyanamids: MERTENS, J. pr. [2] 17, 1. — **Acetylcyanamid** $C_3H_4N_2O = CN.NH(C_2H_3O)$. *Bildung.* Chloracetyl wirkt äußerst heftig auf Cy ein; lässt man beide Körper in ätherischer Auflösung auf einander wirken, s man ein Gemenge von salzsaurem Acetylcyanamid und salzsaurem Cyanamid (DE J. pr. [2] 11, 344). Aus Natriumcyanamid und Essigsäureanhydrid entsteht N acetylcyanamid. Man fällt das Gemenge beider Körper mit Silberlösung und das Silberacetylcyanamid mit H_2S (MERTENS, J. pr. [2] 17, 7). — Stark saurer Syrup löslich in Wasser, Alkohol, $CHCl_3$, Aether, unlöslich in Benzol. Wandelt sich Erhitzen explosionsartig in eine feste Masse um.

Salze: MERTENS. — $Na(C_2H_3O) \cdot NCN$. Wird aus dem Silbersalz und $NaCl$ rein — Sehr hygroskopisches Krystallpulver. Schwer löslich in kaltem, leicht in siedendem u unlöslich in Aether. Entwickelt beim Erhitzen Acetonitril und hinterlässt Natriu $(C_2H_3O)Na \cdot N \cdot CN = C_2H_3N + NaOCN$. — $Ag(C_2H_3O) \cdot N \cdot CN$. *Darstellung.* Man übergie vollkommen trockenes Natriumcyanamid mit 700 ccm absolutem Aether, erhitzt zum und setzt allmählich 58 g, mit dem gleichen Volum Aether verdünntes, Essigsäureanhydrid Man digerirt 3—4 Stunden lang, filtrirt den Niederschlag ab, wäscht ihn anhaltend (u Cyanamid zu entfernen) mit Aether, löst ihn dann in Wasser und fällt mit $AgNO_3$ Silberniederschlag befreit man vom beigemengten Silbercyanamid durch wiederholtes L NH_3 und neutralisiren der Lösung mit HNO_3 . — Weißer, krystallinischer Niederschlag. U in Wasser, leicht löslich in NH_3 und — unter Zersetzung — in Salpetersäure. Entwick Erhitzen Acetonitril, verpufft aber nicht.

Diacetyloyanamid $C_5H_6N_2O_2 = CN.N(C_2H_3O)_2$. *Darstellung.* Silberacety wird mit absolutem Aether übergossen und mit salzsäurefreiem Chloracetyl digerirt. Aus cyanamid und Chloracetyl wird nur Acetylharnstoff erhalten (MERTENS). — Rhombische (aus Aether). Zersetzt sich bei 65° . Unlöslich in Wasser, schwer löslich in A leicht in Aether.

Butyrylcyanamid $C_5H_8N_2O = CN.NH(C_4H_7O)$. *Darstellung.* Man stellt i triumcyanamid, Buttersäureanhydrid und Aether Natriumbutyrcyanamid dar und fällt mit lösung. — $Na \cdot C_5H_7N_2O$. Krystallinisch, sehr leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkoh löslich in Aether. — $Ag \cdot C_5H_7N_2O$. Undeutlich krystallinisches Pulver, leicht löslich und HNO_3 .

Isovalerylcyanamid $C_6H_{10}N_2O = CN.NH(C_5H_9O)$. *Darstellung.* Wie bei cyanamid. — Stark saurer Syrup, löslich in Wasser, Alkohol, Aether. Wird beim E unter explosionsartigem Geräusch fest.

$Ag \cdot C_6H_9N_2O$. Weißer, undeutlich krystallinischer Körper.

Laktocyanamid $C_4H_8N_2O_2 = CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot NH \cdot CN$. *Bildung.* Man eine concentrirte alkoholische Lösung von (16 g) Kaliumcyanamid mit (29 g) Laktid C digerirt bei 100° , sättigt die Lösung mit CO_2 und verdampft das (mehrmals mit geschüttelte) Filtrat vom K_2CO_3 bei 100° . — Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem und in Alkohol, fast u in Aether. — $Ag \cdot C_4H_5N_2O_2$. Weißer, käsiger Niederschlag, unlöslich in NH_3 , lös HNO_3 .

Succincyamid $C_6H_8N_4O_4 + 2H_2O = C_2H_4 \cdot (CO \cdot NH \cdot CN)_2 + 2H_2O$. *Bildung* Natriumverbindung des Succincyamids entsteht, neben Succincyaminsäure, beim Er von Bernsteinsäureester mit Cyanamid und Natriumalkoholat. $C_4H_4O_4(C_2H_5)_2 + 2CN = C_4H_4O_2(N \cdot CNNa)_2 + 2C_2H_5OH$ und beim Behandeln von, in absolutem Aether dertem, Natriumcyanamid mit Succinylchlorid (MOELLER, J. pr. [2] 22, 214). Da Succincyamid gewinnt man durch Zerlegen des in Alkohol suspendirten Silber mit H_2S . — Monokline Krystalle, die rasch das Krystallwasser verlieren und bei 104 bis 105° schmelzen. Das wasserfreie Succincyamid löst sich leic Wasser, Alkohol und Aceton, gar nicht in $CHCl_3$ und Aether. Zerfällt bei

mit Wasser in Bernsteinsäure und Cyanamid. Polymerisirt sich beim Kochen obol (?).

$C_4H_4N_4O_3 + 1 H_2O$. *Darstellung.* Das rohe Succinoyamidnatrium wird in Wasser mit $AgNO_3$ gefällt und der Niederschlag mit verd. Salpetersäure behandelt. Dadurch succinoyamidsilber ungelöst, während succinoyaminsaures Salz in Lösung geht. — Krystall-Niederschlag. Unlöslich in Salpetersäure, löslich in Ammoniak.

succinoyanimid $C_4H_4N_4O_3 = C_4H_4O_3.NCN$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Chlorid mit einer Lösung von Cyanamid in absolutem Aether (MOELLER). — Verdunstet den Aether, wäscht den Rückstand mit Wasser und krystallisirt ihn aus um. — Dünne Blätter. Schmilzt bei 138° unter Bräunung. Unlöslich in kaltem schwer löslich in kaltem Alkohol, leichter in Aether, sehr leicht in heißem. Geht beim Erwärmen in Succinoyaminsäure über; beim Erhitzen mit Alkohol succinoyaminsäureester gebildet. Verbindet sich beim Schmelzen mit Cyanamid zu Amid.

succinoyaminsäure $C_4H_4N_4O_3 = CO_2H.C_2H_4.CO.NHCN$. *Bildung.* Das Kaliumsalz steht beim Vermischen von Bernsteinsäureanhydrid mit Kaliumcyanamid. $C_4H_4O_3$ $[HK = K.C_4H_4N_4O_3]$. (MOELLER). Die freie Säure gewinnt man durch Zerlegen absolutem Aether vertheilten Silbersalzes mit H_2S . — Lancettförmige Blätter. Löslich in Alkohol und Aether, äußerst leicht in Wasser. Schmelzp.: 128° . Zerfällt in wässriger Lösung, namentlich in Gegenwart von Säuren, rasch in Cyanamid und Bernsteinsäure. Starke zweibasische Säure. Die neutralen Salze der schweren Metalle sind in Wasser unlöslich, jene der Alkalien und Erden in Wasser löslich, aber nicht in Alkohol.

$C_4H_4N_4O_3 + 5H_2O$. Schwertförmige Blätter. — $K_2.C_4H_4N_4O_3 + H_2O$. *Darstellung.* Man mischt die wässrigen Lösungen von 8 Thln. KOH und 3 Thln. Cyanamid und giebt, während allmählich 7,2 Thle. Bernsteinsäureanhydrid hinzu. Die Lösung wird mit Alkohol zur Trübung versetzt und das nach einigen Tagen abgeschiedene Salz abfiltrirt. — Rhombische Tafeln; leicht löslich in Wasser. — $Ca.C_4H_4N_4O_3 + 4H_2O$. Lange, lancettförmige Blätter, leicht löslich in kaltem Wasser. — $Ba.C_4H_4N_4O_3 + 2H_2O$. *Darstellung.* Man trägt Bernsteinsäureanhydrid in eine wässrige Lösung von 21 g Cyanamid an, gießt concentrirter bis zur alkalischen Lösung hinzu, kocht auf und filtrirt nach dem Erkalten. Aus der Lösung wird durch Alkohol succinoyaminsaures Salz gefällt. — Rhombische Blättchen. Die Lösung zersetzt sich rasch beim Erwärmen in Cyanamid und Baryumsuccinat. — $C_4H_4N_4O_3$. Flockiger, weißer Niederschlag, der bei längerem Stehen krystallinisch wird. Löslich in Ammoniak und daraus durch verd. Salpetersäure fällbar. — $Ag.C_4H_4N_4O_3$. Durch Fällen der freien Säuren mit Silbernitrat in kleinen rhombischen Prismen erhalten. Schwer löslich in verd. Salpetersäure.

cyanamidokohlensäure $C_2H_2N_2O_2 = CN.NH.CO_2H$. Die Alkali- und Erdsalze absorbiren direkt CO_2 (G. MEYER, *J. pr.* [2] 18, 419). $2CN.NHNa + CO_2 = CN.NNa.CO_2Na + CN.NH_2$. Die freie Cyanamidokohlensäure existirt nicht; sie wird schon durch Essigsäure aus ihren Salzen ausgetrieben, zerfällt aber im Momente ihrer Bildung sofort in CO_2 und Cyanamid.

Sind nur zweibasische Salze $Me_2.C_2N_2O_2$ bekannt. Salze der schweren Metalle scheinen nicht zu existiren. Die Lösung des Kaliumsalzes giebt mit $AgNO_3$ einen Niederschlag von Silber: $K_2.C_2N_2O_2 + 2AgNO_3 = CN.NAg + 2KNO_3 + CO_2$. Mit Bleisäure erhält man einen Niederschlag von Bleicarbonat, während Cyanamid in Lösung geht. — $Na_2.C_2N_2O_2$. *Darstellung.* Man leitet CO_2 in eine siedende, alkoholische Lösung von Natriumcyanamid. — Amorphes Pulver, leicht löslich in Wasser und daraus durch absoluten Alkohol in öligen Tropfen gefällt. Geht beim Schmelzen in das isomere Natriumcyanat über. Es gelingt nicht, ein Monosalz $CN.NH.CO_2Na$ darzustellen. — $K_2.C_2N_2O_2$. Amorph. Wird aus der wässrigen Lösung durch absol. Alkohol ölig gefällt. — $Ca.C_2N_2O_2 + 5H_2O$. Feine Nadeln. Die wässrige Lösung zersetzt sich schon bei $40-50^\circ$ sehr schnell in Cyanamid und $CaCO_3$. 1 Thl. löst sich in 10 Thl. siebenprocentigem Ammoniak bei 18° . Verliert bei 130° nur $4H_2O$. — $8r.C_2N_2O_2 + 11H_2O$. Körniges Pulver, in Wasser schwerer löslich als das Calciumsalz. — $Ba.C_2N_2O_2 + 5H_2O$. Körnig-krystallinischer Niederschlag. —

äthylester $C_4H_6N_4O_3 = CN.NH.CO_2C_2H_5$. *Bildung.* Lässt sich nicht aus dem Kaliumsalz und Jodäthyl darstellen (MEYER). Cyanamidokohlensäureester $CN.N(CO_2.C_2H_5)_2$ lässt sich beim Behandeln mit alkoholischer Kalilauge Kaliumcyanamidokohlensäureester bilden (MEYER, *J. pr.* [2] 16, 146). $CN.N(CO_2.C_2H_5)_2 + 3KOH = CN.NK(CO_2.C_2H_5) + K_2CO_3 + 2H_2O$. Aus dem Kalisalz wird durch verdünnte Säure der freie Ester abgeschieden. — Stark saurer Syrup. Löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether. Zerfällt, längere Zeit mit Wasser gekocht, in CO_2 , Alkohol und Cyanamid.

Polymerisirt sich sehr leicht durch Stehen, namentlich an der Sonne und sehr heftig beim Destilliren. Verbindet sich sehr lebhaft mit Basen.

Leitet man Salzsäuregas in die ätherische Lösung des Esters, so scheidet sich die Verbindung $C_4H_5N_2O_2 \cdot 2HCl$ aus. — Dieselbe bildet ein zerfließliches Krystallpulver, löst sich äußerst leicht in Wasser, schwerer in Alkohol, fast gar nicht in Aether. Erhitzt man die Verbindung längere Zeit mit Wasser, so geht sie in Allophansäure-Ester über. $CN.NH(CO_2.C_2H_5).2HCl + H_2O = NH_2.CO.NH.CO_2.C_2H_5 + 2HCl$.

$Na.C_4H_5N_2O_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Cyamidodikohlensäureester mit Natriumalkoholat auf 150° (BAESSLER). $CN.N(CO_2.C_2H_5)_2 + 2C_2H_5ONa = CN.NNa(CO_2.C_2H_5) + (OC_2H_5).CO_2Na + (C_2H_5)_2O$. — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 241° . Äußerst leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem, absolutem Alkohol, unlöslich in Aether. Zerfällt beim Erhitzen in Natriumcyanat und Isocyansäureäther. $CN.NNa.CO_2.C_2H_5 = CNONa + C_2H_5N(CO) - K.C_4H_5N_2O_2$. Nadeln. Schmelzp.: 199° . — $(OH).Cu.C_4H_5N_2O_2$. Saftgrüner, krystallinischer Niederschlag. Entsteht beim Fällern des Natriumsalzes mit Kupferacetat. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Essigsäure und in NH_3 . — $Ag.C_4H_5N_2O_2$. Weißer käsiger Niederschlag.

Diäthylester $C_6H_{10}N_2O_2 = CN.N(C_2H_5).CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Aus dem Kaliumsalz und Jodäthyl bei 150° (BAESSLER). — Flüssig. Siedet unzersetzt bei 213° . Wenig löslich in kaltem Wasser, in jedem Verhältniss mischbar mit Alkohol und Aether. Sehr beständig.

Cyamidodikohlensäureäthylester $C_7H_{10}N_2O_4 = CN.N(CO_2.C_2H_5)_2$. *Bildung.* Aus Natriumcyanamid und Chlorameisenester (BAESSLER, *J. pr.* [2] 16, 134). Hierbei entsteht zunächst Cyanamidokohlensäureester. $CN.NHNa + ClCO_2.C_2H_5 = CN.NH.CO_2.C_2H_5 + NaCl$. Dieser Ester wirkt auf trockenes Natriumcyanamid heftig ein und giebt das Natriumsalz: $CN.NH.CO_2.C_2H_5 + CN.NHNa = CN.NNa.CO_2.C_2H_5 + CN.NH_2$. Auf Natrium-Cyanamidokohlensäure-Ester wirkt nun der Chlorameisenester langsam ein: $CN.N.NaCO_2.C_2H_5 + ClCO_2.C_2H_5 = CN.N(CO_2.C_2H_5)_2 + NaCl$. — *Darstellung.* Man übergießt 150 g völlig trockenes Natriumcyanamid mit 500 g absolutem Aether und giebt allmählich 254 g Chlorameisenester hinzu. Ist die lebhafte Einwirkung vorüber, so digerirt man das Gemenge (8—12 Tage lang), bis der Geruch nach Chlorameisenester verschwunden ist. Dann wird filtrirt, der Rückstand anhaltend mit Aether ausgezogen, die ätherischen Flüssigkeiten abdestillirt und der Rückstand anhaltend mit Wasser von $35-40^\circ$ ausgeschüttelt. Man bringt nun den Ester durch Eis zum Erstarren, trocknet ihn über Schwefelsäure und krystallisirt ihn an Aether um.

Lange seideglänzende Prismen. Schmelzp.: $32,8^\circ$. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol, weniger in CS_2 . Zerfällt beim Destilliren in CO_2 , Isocyansäureäther $C_2H_5.NCO$ und Cyanuräther. Entwickelt mit Wasser schon bei 50° Kohlensäure. Erhitzt man zum Kochen, so tritt zunächst Spaltung in CO_2 , Alkohol und Cyanamidokohlensäureester ein. $CN.N(CO_2.C_2H_5)_2 + H_2O = CN.NH(CO_2.C_2H_5) + CO_2 + C_2H_5O$; der Ester zersetzt sich dann weiter in CO_2 , Alkohol und Cyanamid. — Von Natriumalkoholat oder alkoholischer Kalilauge wird der Ester in die Alkalisalze des Cyanamidokohlensäure-Esters übergeführt. — Alkoholisches Ammoniak spaltet den Ester rasch in Cyanamidokohlensäure-Ester und Urethan (?). $CN.N(CO_2.C_2H_5)_2 + NH_3 = CN.NH(CO_2.C_2H_5) + NH_2.CO_2.C_2H_5$.

Cyanamid und Aldehyd. 1. Cyanamid verbindet sich mit Aldehyd C_2H_4O unter Wasseraustritt zu **Triäthyliden-Melamin** $Cy_3N_3(C_2H_4)_3$ (s. S. 231). — 2. **Cyanamid-Chloral** $(C_2HCl_3O + CN.NH_2)_x$. Chloral vereinigt sich heftig mit Cyanamid (R. SCHIFF, FILETI, *B.* 10, 426). — Scheidet sich aus den Lösungen als klebriges, an der Luft erhärtendes Harz ab. Ziemlich löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$. Bräunt sich bei 210° unter Zersetzung.

Dicyanamid $C_2HN_3 = NH(CN)_2$ (s. MELLON). Nicht im freien Zustande bekannt. Erhitzt man Cyanamid mit Bromcyan auf 100° und löst das Produkt in Wasser, so resultirt Melanurensäure $C_3H_4N_4O_2$ (CECH, DEHMEL, *B.* 11, 249).

Kaliumsalz $K.C_2N_3$ (?). *Bildung.* Beim Behandeln von Paracyan mit Kalilauge; beim Einleiten von Cyanchlorid in conc. Kalilauge; beim Schmelzen von Paracyan mit Cyankalium (BANNOW, *B.* 4, 254). — *Darstellung.* Man erhitzt 1 Thl. KCN mit 2 Thl. $Hg(CN)_2$ allmählich bis zur deutlichen Rothgluth, zieht die Schmelze mit Alkohol (von 90%) aus und reinigt die ausgeschiedenen Krystalle durch Lösen im Wasser und Fällern mit Alkohol (BANNOW, *B.* 13, 2201). — Lange, dünne Nadeln. Giebt mit $AgNO_3$ einen weißen, lichtbeständigen Niederschlag AgC_2N_3 , der sich etwas in kochendem Wasser löst und sich beim Erhitzen aufbläht wie Quecksilberrhodanid.

Dicyandiamid $C_2H_4N_4 = NH:C \begin{smallmatrix} \text{NH}_2 \\ \text{NH.CN} \end{smallmatrix}$ oder $NH:C \begin{smallmatrix} \text{NH} \\ \text{NH} \end{smallmatrix} C:NH$ (?). *Bildung.* Cyanamid geht bei längerem Aufbewahren oder beim Abdampfen

wässrigen Lösung (BEILSTEIN, GEUTHER, A. 108, 99; 123, 241), namentlich nach Zusatz einiger Tropfen Ammoniak (HAAG, A. 122, 22), in Dicyandiamid über. Ebenso wirken verdünnte, feste Alkalien in der Wärme oder concentrirte Alkalien in der Kälte (BAUMANN, B. 6, 1373). — Blättchen oder dünne rhombische Tafeln. Schmelzp.: 205° (HAAG). Zerfällt beim Erhitzen in NH_3 und Melamin (DRECHSEL, J. pr. 121 13, 331). Ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol, fast unlöslich in Aether (Unterschied und Trennung von Cyanamid). Geht beim Erwärmen mit verdünnten Säuren in Dicyandiamidin ($\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_4\text{O}$) über. Zerfällt beim Kochen mit Baryt in NH_3 und Dicyanamidosäure ($\text{C}_2\text{H}_2\text{N}_4\text{O}$).

Verbindung mit Silbernitrat. $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4\text{AgNO}_3$. Dicyandiamid scheidet beim Versetzen mit AgNO_3 glänzende Nadeln dieser Verbindung aus. Schwer löslich in kaltem Wasser, reichlich in kochendem, sehr wenig löslich in Salpetersäure (HAAG). — Versetzt man die wässrige Lösung mit NH_3 , so wird die Silberverbindung $\text{AgC}_2\text{H}_4\text{N}_4$ als ein farbloser, krystallinischer Niederschlag gefällt, der sich in überschüssigem Ammoniak löst.

Aethyldicyandiamid $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_4 = \text{C}_2\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4$ (?). *Bildung.* Bei der Destillation von Aethylcyanamid (CLOEZ, CANNIZZARO, A. 90, 96). — Fest; destillirt unzersetzt über 100°. Schwache Base. Das Platindoppelsalz bildet gelbe Schuppen und löst sich kaum in Wasser, leicht in Alkohol.

Dicyandiamidin $\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_4\text{O} = \text{NH}:\text{C}(\text{NH}_2)_2\text{NHCO}\text{NH}_2$. *Bildung.* Beim Eindampfen einer Lösung von Dicyandiamid in verdünnten Mineralsäuren hinterbleibt ein Salz des Dicyandiamidins (HAAG, A. 122, 25). $\text{CN}\cdot\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{C}_2\text{H}_6\text{N}_4\text{O}\cdot\text{H}_2\text{SO}_4$. Entsteht auch bei der Einwirkung verdünnter Säuren (H_2SO_4 , H_3PO_4) auf Cyanamid, sofern Letzteres zunächst in Dicyandiamid übergeht (BAUMANN, B. 6, 1374). Beim Zusammenschmelzen von Harnstoff mit einem Guanidinsalz. $\text{CO}\cdot\text{NH}_2 + \text{CH}_3\text{N}_3 = \text{C}_2\text{H}_6\text{N}_4\text{O} + \text{NH}_3$ (BAUMANN, B. 7, 446). — *Darstellung.* Man erhitzt 1 Thl. Guanidin-Carbonat mit 2–2½ Thln. Harnstoff auf 150–160°, löst das Produkt in Wasser und fällt durch Kupfervitriol und Natronlauge das Kupfersalz der Base. Das Kupfersalz zerlegt man mit H_2S (BAUMANN, B. 7, 1766). — Krystalle; stark kaustisch. Zieht begierig CO_2 an. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (BAUMANN, B. 7, 1771). Wird von dem Gemenge von Aluminiumchlorat und Salzsäure zu Guanidin oxydirt. Zerfällt beim Digeriren mit Barytwasser in CO_2 , NH_3 und Harnstoff (B.). $\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_4\text{O} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{CO}\cdot\text{NH}_2 + \text{CO}_2 + 2\text{NH}_3$.

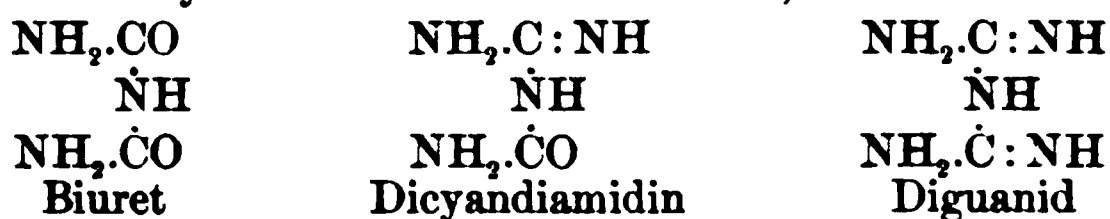
Salze: HAAG. — $\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_4\text{O}\cdot\text{HCl} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Blättchen, leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_4\text{O}\cdot\text{HCl}\cdot\text{PtCl}_4$. Kleine gelbrothe Krystalle. — $\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_4\text{O}\cdot\text{HNO}_3$. — $\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_4\text{O}\cdot\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$. Lange Nadeln. — Das neutrale Carbonat $\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_4\text{O}\cdot\text{HCO}_2$ konnte nicht rein erhalten werden; beim Eindampfen seiner wässrigen Lösung zerfällt es in CO_2 , NH_3 und Guanidin-Carbonat (BAUMANN, B. 7, 1768). Es löst sich leicht in Wasser und Alkohol und reagirt stark alkalisch. Das Dicarbonat $\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_4\text{O}\cdot\text{H}_2\text{CO}_2$ wird erhalten durch Einleiten von CO_2 in die Lösung des neutralen Salzes (B.). Schwer lösliches Krystallpulver. 1 Thl. löst sich in 50 Thln. Wasser von 18°. Fangt schon unter 50° an sich zu zersetzen. — $\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_4\text{O} + \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_4 = \text{CuC}_2\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_4$. Versetzt man die Lösung eines Dicyandiamidinsalzes mit Kupfervitriol und Natronlauge, so scheiden sich bald rosenrothe Krystalle der Kupferverbindung aus. Charakteristische Reaction auf Dicyandiamidin. Sehr wenig löslich in Wasser.

Thiodicyandiamidin (Guanylthioharnstoff) $\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_4\text{S} = \text{NH}\cdot\text{C}(\text{NH}_2)_2\text{NHCS}\cdot\text{NH}_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Thiocarbonylchlorid CSCl_2 mit Thioharnstoff auf 100–110°. $\text{S}\cdot\text{NH}_2 + \text{CSCl}_2 = \text{C}_2\text{H}_6\text{N}_4\text{S} + \text{H}_2\text{S} + \text{CSCl}_2$. $\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_4\text{S} + \text{CS} + 2\text{HCl}$ entsteht auch in kleiner Menge, beim Erhitzen von 3 Mol. Thioharnstoff mit 1 Mol. PCl_5 auf 100° (RATHKE, A. 11, 962). — Die freie Base wird aus dem Oxalat mit Baryt erhalten. Sie bildet kleine, rhombische Krystalle aus Wasser. Mäßig löslich in kaltem Wasser, schwer in Alkohol. Die Lösungen reagiren stark alkalisch. Geht beim Erhitzen über 100° in das isomere Rhodanmercaptoguanidin über. $\text{NH}\cdot\text{C}(\text{NH}_2)_2\text{NHCS}\cdot\text{NH}_2 = \text{NH}\cdot\text{C}(\text{NH}_2)_2\cdot\text{HCNS}$. Die wässrige Lösung der Base oder ihrer Salze giebt mit Silberlösung einen Niederschlag von Schwefel über. Thiodicyandiamidin zerfällt bei dieser charakteristischen Reaction namentlich bei Anwendung von ammoniakalischer Silberlösung quantitativ in H_2S und Dicyandiamid. $\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_4\text{S} = \text{H}_2\text{S} + \text{C}_2\text{H}_6\text{N}_4$.

$\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_4\text{S}\cdot\text{HCl}$. Rhombische Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Reagirt sauer. Giebt mit PtCl_4 einen amorphen Niederschlag. — $2\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_4\text{S} + \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_4 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$. Kleine Krystallkörner, schwer löslich in kaltem Wasser. Reagirt sauer.

Diguanid $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_8 = \text{NH}\cdot\text{C}(\text{NH}_2)_2\text{NH}\cdot\text{C}(\text{NH}_2)_2\text{NH}$. *Bildung.* Entsteht, neben Thiodicyandiamidin, bei der Einwirkung von CSCl_2 oder PCl_5 auf Thioharnstoff (RATHKE, A. 11, 967). Beim Digeriren von Cyanamid mit Guanidinsalzen (RATHKE, B. 12, 777). $\text{N}\cdot\text{NH}_2 + \text{CH}_3\text{N}_3 = \text{C}_4\text{H}_8\text{N}_8$. — Das Kupfersalz entsteht beim Erhitzen von Dicyandiamid mit ammoniakalischer Kupferlösung. $\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_4 = \text{NH} + \text{C}_2\text{H}_5\text{N}_3$ (HERM, M. 1, 21). — *Darstellung.* Man sättigt wässriges Ammoniak von 10° mit CuOH_2 und dann mit Dicyandiamid und erhitzt die Lösung 8–10 Stunden lang auf 105–110°. Beim Erkalten

scheidet sich die Kupferverbindung rein aus (HERTH). Das Kupfersalz zerlegt man in saurer Lösung mit H_2S . Die freie Base wird aus dem Sulfat mit Baryt erhalten (RATHKE, B. 1 — Die freie Base und ihr kohleensaures Salz sind amorph und reagieren stark als Zweisäurige Base. Ein Atom Wasserstoff in Diguanid kann durch Kupfer ersetzt werden; das Kupferdiguanid verhält sich wie eine einsäurige Base. Diguanid in naher Beziehung zum Dicyandiamidin und zum Biuret; die Formeln:



leiten sich von einander ab durch den successiven Austausch von O gegen NH. 3 Körpern gemeinsam ist die Fähigkeit, mit Kupfervitriol und Natron rothe Verbindungen zu liefern.

Salze: RATHKE. — Das salzsaure Diguanid krystallisirt in Nadeln. Es löst sich leicht in Wasser. — $C_2H_7N_5 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4 + 2H_2O$. Leicht löslich in Wasser. — $C_2H_7N_5 \cdot H_2SO_4$. Rhombische Krystalle, leicht löslich in Wasser. — Diguanidkupfer $(C_2H_6N_5)_2Cu + 2H_2O$ rothe, quadratische Blättchen, kaum löslich in kaltem Wasser, löslich in heissem Wasser amaranthrother Farbe. Löst sich in Säuren mit blauer Farbe. Reagirt stark alkalisch. Salze reagieren neutral; sie sind in kaltem Wasser so gut wie unlöslich (namentlich das Diguanid). Sie krystallisiren aus heissem Wasser in rosenrothen Nadeln. Man erhält dieselben durch Versetzen von Diguanidsalzen mit Kupferoxyd oder durch Versetzen von Diguanidsalzen mit Kupfer und NH_3 . Die Säure kann den Diguanidkupfersalzen nicht durch NH_3 , sondern nur durch Natron oder Baryt entzogen werden. — $[(C_2H_6N_5)_2Cu]_2 \cdot H_2SO_4 + 3H_2O$. Kleine carminrothe Krystalle, unlöslich in kaltem Wasser, nicht leicht löslich in verdünnten Säuren. Aus der verd. Schwefelsäure krystallisirt Diguanidsulfat $C_2H_7N_5 \cdot H_2SO_4$ (HERTH).

Amidodicyansäure $C_2H_3N_3O = CO \begin{smallmatrix} NH \\ \diagup \diagdown \\ NH \end{smallmatrix} C:NH$. *Bildung.* Beim Kochen von Dicyandiamid mit Barytwasser: $C_2H_4N_4 + H_2O = C_2H_3N_3O + NH_3$; durch Stehen einer Lösung von Kaliumcyanat mit Cyanamid: $KCNO + CN.NH_2 = K.C_2H_3N_3O$ (HALLWACHS, A. 153, 295). — *Darstellung.* Man löst 1 Thl. Cyanamid und 1 Thl. Kaliumcyanat in Wasser, lässt 24 Stunden stehen, dann zerstört man durch Erwärmen mit verdünnter Salpetersäure das freie Cyanat und fällt mit $AgNO_3$ amidodicyansaures Silber.

Die freie Säure krystallisirt in Nadeln. Sie zerlegt Carbonate. Fängt sich bei 100° an sich zu zersetzen. Beim Erwärmen mit wässriger Schwefelsäure (1 Vol. 2 Vol. H_2O) auf $60-70^\circ$ geht sie in Biuret über (BAUMANN, B. 8, 709). $C_2H_3N_3O + H_2O = C_2H_5N_3O_2$.

$Na.C_2H_3N_3O$. — $K.C_2H_3N_3O$. Rinden. — $Ba(C_2H_3N_3O)_2 + 3H_2O$. Aeusserst leicht löslich in Wasser, wenig löslich in heissem, absoluten Alkohol. — $Cu(C_2H_3N_3O)_2 + 4H_2O$. himmelblaue Krystalle. Schwer löslich in kaltem Wasser. Die wässrige Lösung scheidet beim Kochen ein dunkelgrünes Pulver $Cu.C_2H_3N_3O + 2H_2O$ aus, das sich nicht in Wasser, nur schwer in kalter Essigsäure löst. (Charakteristische Reaktion.) — $Ag.C_2H_3N_3O$. Fein amorphes Pulver, unlöslich in Wasser, schwer löslich in verdünnter Salpetersäure, leicht in NH_3 . Scheidet sich aus der ammoniakalischen Lösung in kleinen Nadeln aus.

Melamin (Cyanuramid) $C_3H_6N_6 = (CN.NH_2)_3 = NH:C \begin{smallmatrix} NH.CNH \\ \diagup \diagdown \\ NHC.NH \end{smallmatrix} NH(?)N$ (B. 9, 247). Cyanamid wandelt sich beim Erhitzen in Dicyandiamid um. Erhitze letzteres stärker, so entwickelt es NH_3 und bildet Melamin (DRECHSEL, J. pr. 331). Die alkylierten Cyanamide wandeln sich dagegen vorzugsweise leicht in die fachen Condensationsprodukte (alkylierte Melamine) um (HOFMANN, B. 3, 266). — Kochen von Melam mit Kalilauge (LIEBIG, A. 10, 18; 53, 342). $C_3H_6N_6 + 6H_2O = C_3H_8N_6 + 3CO_2 + 5NH_3$. Durch Erhitzen mit Ammoniak auf 150° geht Melam fast vollständig in Melamin über. $C_3H_6N_6 + NH_3 = 2C_3H_8N_6$ (VOLHARD, J. pr. [2] 9, 1). Beim Erhitzen von Pseudoschwefelcyan mit conc. Ammoniak auf 160° entsteht Rhodanmelamin (PONOMAREW, Z. 8, 215). Dasselbe Salz erhält man bei raschem Erhitzen von Rhodanammonium auf 260° (CLAUS, B. 9, 1915). — Beim Erhitzen von Guanidin mit gleich viel Phenol und etwas Wasser zuerst auf 100° und dann auf 160° (im Kolben) entsteht Melamin (NENCKI, J. pr. [2] 17, 235). — Cyanmelamidin zerfällt beim Erwärmen mit Salzsäure in HCN und Melamin. $C_7H_{15}N_{11}O = 2C_3H_8N_6 + CNH + H_2O$ (BYK, J. pr. [2] 20, 346). — *Darstellung.* Man kocht 6–7 Stunden 20 g Melam mit 100 g KOH und 1 Liter Wasser, filtrirt vom unzersetzten Melam ab und dampft das Filtrat (CLAUS, A. 179, 121). — Man erwärmt $\frac{1}{2}$ Stunde lang 1 Thl. Melam mit 6 Thln. Vitriolöl auf dem Wasserbade und fällt die filtrirte Lösung mit Alkohol. Den

Niederschlag kocht man mit Wasser, dann krystallisiert beim Erkalten der abfiltrirten Lösung Melamin-sulfat JÄGER, *B.* 9, 1554. — Rhombenoktaeder. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem. Schwer löslich in kochendem, absolutem Alkohol, ziemlich leicht in heißem, concentrirtem Glycerin (DRECHSEL). Löst sich bei vorsichtigem Erhitzen sublimiren; entwickelt bei stärkerem Erhitzen NH_3 und hinterlässt Mellon. Zersetzt beim Erhitzen mit conc. Salpetersäure oder Schwefelsäure in NH_3 und Ammelid. Verwandelt sich bei anhaltendem Kochen mit verdünnter Salpetersäure erst in Ammelin, dann in Ammelid und zuletzt in Cyanursäure (KNAPP, *A.* 21, 256). Bildet beim Schmelzen mit Aetzkali Kaliumcyanat und Mellonkalium. Bromäthyl wirkt bei 105° nicht auf Melamin ein; erhitzt man Melamin mit Bromäthyl (oder Jodäthyl) und Wasser auf 105°, so bildet sich Bromwasserstoffmelamin und Alkohol (CLAUS). — Kräftige, einsäurige Base; fällt CuO , ZnO , MnO u. s. w. aus ihren Salzen.

Salze: LIEBIG, *A.* 10, 21. — $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6\text{HCl}$ (LIEBIG, *A.* 26, 187. Nadeln. Hält $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$; unlöslich in Alkohol (BYK, *J. pr.* 2, 20, 345. — $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ und $+ 3\text{H}_2\text{O}$ (DRECHSEL, *J. pr.* 2, 13, 332. Feine, kurze Nadeln. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser. Hält $2\text{H}_2\text{O}$ (JÄGER, *B.* 9, 1555) und, nach dem Trocknen bei 130–140°, $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ (BYK); — $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6\text{H}_2\text{SO}_4$. Kurze, rhombische Prismen; geht beim Lösen in Wasser in das neutrale Salz über (NESCKI, *J. pr.* 2, 17, 237. — $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_4$. Sehr schwer löslich in Wasser.

Rhodanwasserstoffmelamin $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6\text{CNSH}$. Entsteht bei raschem Erhitzen von Rhodan-ammonium auf 250°, bis die Masse fest wird (CLAUS, *B.* 9, 1915. Prismatische Krystalle. Löslich in heißem Wasser und in Alkohol. Dasselbe Salz bildet sich beim Erhitzen von 4 g Pseudoschwefelcyan mit 45 cem starkem Ammoniak auf 160° (PODOMAREW, *Zh.* 8, 215. Wenig löslich in kaltem Wasser.

Melaminsilbernitrat $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6\text{AgNO}_3$. Krystallinischer Niederschlag (LEHTO. Löslich in kochendem Wasser und in NH_3 (BYK, *J. pr.* 2, 20, 343. Kocht man den Niederschlag mit überschüssiger, concentrirter Silberlösung, so löst er sich auf, und beim Erkalten krystallisiert die Verbindung $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6\text{Ag}_2\text{NO}_3$ in Nadeln (ZIMMERMANN, *B.* 9, 289. Dieses Disilbernitrat wandelt sich, beim Uebergießen mit NH_3 , in ein amorphes Pulver $\text{C}_3\text{H}_6\text{Ag}_2\text{N}_6$ um (ZIMMERMANN.

Trimethylmelamin $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_6 = (\text{CN.NHCH}_3)_3 + 3\text{H}_2\text{O}$. *Bildung.* Das Methylecyanamid geht beim Kochen mit Wasser oder Alkohol rasch in Trimethylmelamin über (HOFMANN, *B.* 3, 264). — Feine Prismen. Reagirt stark alkalisch. Verflüchtigt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. — $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_6\text{H}_2\text{Cl.PtCl}_6$. Blättchen, sehr wenig löslich in Wasser und Alkohol. Hält $3\text{H}_2\text{O}$, die bei 100° entweichen (BAUMANN, *B.* 6, 1372.

Triäthylmelamin $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{N}_6 = (\text{CN.NH.C}_2\text{H}_5)_3 = \text{NH:C} \begin{matrix} \text{N(C}_2\text{H}_5\text{)} \\ \text{N(C}_2\text{H}_5\text{)} \end{matrix} \begin{matrix} \text{C(NH)} \\ \text{C(NH)} \end{matrix} \text{N(C}_2\text{H}_5\text{)}$ (NESCKI, *B.* 9, 1010). *Bildung.* Bei mehrmaligem Eindampfen einer wässrigen Lösung von Aethylcyanamid auf dem Wasserbade (HOFMANN, *B.* 2, 602). Krystalle, sehr löslich in Wasser und Alkohol. Reagirt alkalisch. — Geht beim Aufkochen mit Salzsäure in Triäthylammelid $\text{C}_9\text{H}_{18}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}_3\text{O}$ über und zerfällt beim Erhitzen mit Salzsäure im Rohr in NH_3 und Cyanuräther $\text{Cy}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ (HOFMANN, *B.* 3, 266). — $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{N}_6\text{H}_2\text{Cl.PtCl}_6$. Leicht löslich in Wasser.

Triisoamylmelamin $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{N}_6 = (\text{CN.NH.C}_4\text{H}_9)_3$. Zaher, stark alkalischer Syrup, unlöslich in Wasser (HOFMANN, *B.* 3, 264). — $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{N}_6\text{H}_2\text{Cl.PtCl}_6$.

Triäthylidenmelamin $\text{C}_7\text{N}_6(\text{C}_2\text{H}_5)_4$. *Bildung.* Aus Aldehyd und Cyanamid (S. 231).

Formomelamin (?) $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_6\text{O} = \text{C}_2\text{H}_5\text{CHO.N}_3$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Oxal-äther mit Cyanamid auf 110–120° (MÜLLER, *B.* 7, 1631). Schwach gelb gefärbt. Zersetzt sich beim Erhitzen mit verdünnten Mineralsäuren oder bei längerem Kochen mit Wasser. Unlöslich in Wasser.

Melidoessigsäure $\text{C}_7\text{H}_8\text{N}_6\text{O}_3 = (\text{CN})_3\text{N}_3\text{H}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$. *Bildung.* Beim Behandeln von Cyanamid mit Chloressigsäureester und Natriumalkoholat. $2\text{CN.NH}_2 + \text{CN.NHNa} + \text{H}_2\text{Cl.CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 + \text{C}_2\text{H}_5\text{O.Na} = (\text{CN})_3\text{N}_3\text{H}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Na} + \text{NaCl} + \text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{C}_2\text{H}_5$ (DRECHSEL, *J. pr.* [2] 11, 332). — *Darstellung.* Die Lösung von 5 g Natrium in absolutem Alkohol wird mit der Lösung von 10 g Cyanamid in 20 cem absol. Alkohol versetzt und dann mit dem gleichen Volumen wasserfreien Aethers vermischt. Man gießt die Flüssigkeit vom Niederschlag ab und giebt zu Letzterem eine Mischung von 15 g Chloressigester und 5 g Cyanamid in 20 cem Alkohol. Das Gemenge wird einige Stunden im Wasserbade erhitzt, dann in Wasser und etwasatronlauge gelöst und die filtrirte Lösung mit Essigsäure gefällt. Den Niederschlag löst man in möglichst wenig siedendem Wasser und vermischt die Lösung mit dem gleichen Volumen Salzsäure. Hierdurch wird salzsaure Melidoessigsäure gefällt.

Melidoessigsäure wird aus der kalten salzsauren Verbindung durch NH_3 als amorpher Niederschlag gefällt; bei Siedehitze ist die Fällung krystallinisch. Unlöslich in Alkohol

und Aether. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser; ziemlich löslich in kochendem und daraus in Blättchen oder Täfelchen, bei sehr langsamem Erkalten, in Nadeln krystallisierend. Leicht löslich in festen Alkalien, Barytwasser und Mineralsäuren, nicht löslich in NH_3 und Essigsäure. Zersetzt sich beim Erhitzen ohne zu schmelzen. Entwickelt beim Kochen mit Kali Ammoniak. Verbindet sich mit Basen, Säuren und Salzen.

Das Kalisalz ist krystallinisch, leicht löslich in Wasser, unlöslich in absol. Alkohol und in conc. Kalilauge. Zieht äusserst rasch Kohlensäure an. — $\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_6\text{O}_2\cdot\text{HCl}$. Nadeln. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heissem. Fast unlöslich in conc. Salzsäure. — $\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_6\text{O}_2\cdot\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$. Rautenförmige Täfelchen. Leicht löslich in heissem Wasser. — $\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_6\text{O}_2\cdot\text{AgNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$. Feine Nadelchen, kaum löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heissem. — $(\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_6\text{O}_2)_2\cdot\text{H}_2\text{SO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$. Grosse, dicke, prismatische Krystalle.

Cyanmelamidin $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{N}_{13}\text{O}$ — s. S. 405.

Melam $\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_{10}$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Rhodanammonium (LIEBIG, A. 10, 10). $16\text{NH}_4\cdot\text{CNS} = 2\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_{10} + 5(\text{NH}_4)_2\text{S} + 4\text{CS}_2 + 3\text{H}_2\text{S}$. — *Darstellung.* Man erhält um so mehr Melam, je rascher und je höher das Rhodanammonium erhitzt wird. Man erhitzt dasselbe in einer Retorte (im Metallbade) auf 300° , so lange noch Dämpfe entweichen (CLAUS, A. 179, 118). — Körniges Pulver, unlöslich in Wasser. Indifferent. Zerfällt beim Erhitzen in NH_3 und Mellon. — Löst sich in kochender, mässig starker Kalilauge und scheidet sich beim Erkalten wieder ab. (Reinigen des Melams.) Wird das Melam anhaltend mit Kalilauge gekocht, so scheidet sich beim Concentriren der Lösung Melamin aus, während Ammelin gelöst bleibt und aus der Lösung durch Essigsäure gefällt werden kann. Beim Schmelzen mit Kali liefert Melam Kaliumcyanat. — Erwärmt man Melam mit conc. Schwefelsäure auf 100° , so geht es in Melamin (und Ammelin?) über, erhitzt man auf 150° , so erhält man Melanurensäure (JÄGER, B. 9, 1554). Beim Kochen mit verd. Salz- oder Schwefelsäure werden NH_3 und Ammelin gebildet. Beim Kochen mit conc. Salpetersäure entsteht Cyanursäure.

Ammelin $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_8\text{O} = \text{NH} : \text{C} \begin{smallmatrix} \text{NH.CO} \\ \text{NH.C(NH)} \end{smallmatrix} \text{NH} (?)$ (NENCKI, B. 9, 247). *Bildung.*

Bei anhaltendem Kochen von Melam mit conc. Kalilauge oder mit Salzsäure (LIEBIG, A. 10, 24). $\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_{10} + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_8\text{H}_8\text{N}_8\text{O} + \text{NH}_3$. — Pulver, unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether; löslich in Mineralsäuren, aber nicht in Essigsäure. Löslich in Kalilauge und daraus durch Essigsäure oder Ammoniaksalze fällbar. — Zerfällt beim Erhitzen in NH_3 und Mellon. Spaltet sich beim Lösen in warmem Vitriolöl in NH_3 und Melanurensäure. Geht bei längerem Kochen mit verdünnter Salpetersäure in NH_3 und Ammelid und zuletzt in Cyanursäure über (KNAPP, A. 21, 255). Verbindet sich mit Mineralsäuren; die Salze werden aber durch Wasser theilweise zersetzt, unter Abscheidung von Ammelin.

$\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_8\text{O}\cdot\text{HNO}_3$. Lange, quadratische Säulen (L.). Nadeln (BYK, J. pr. [2] 20, 347). $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_8\text{O}\cdot\text{AgNO}_3$. Krystallinischer Niederschlag. Die Lösung des Ammelins in conc. Ammoniak giebt mit AgNO_3 einen pulvrigen Niederschlag $\text{Ag}\cdot\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_8\text{O}$ (LAURENT, GERHARDT, Berz. Jahrb. 27, 72). Der pulvrige Niederschlag hat die Formel $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_8\text{O}\cdot\text{Ag}(\text{OH})$. Leicht löslich in Ammoniak (BYK).

Triäthylammelin $\text{C}_9\text{H}_{17}\text{N}_5\text{O} = \text{C}_3\text{H}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}_5\text{O}$. *Bildung.* Beim Aufkochen von Triäthylmelamin mit Salzsäure (HOFMANN, B. 2, 604). — Syrup. — $(\text{C}_9\text{H}_{17}\text{N}_5\text{O}\cdot\text{HCl})_3\cdot\text{PbCl}_2$. Vierseitige Prismen, sehr leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol.

Melanurensäure (vrgl. Ammelid) $\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_2 = \text{NH} : \text{C} \begin{smallmatrix} \text{NH.CO} \\ \text{NH.CO} \end{smallmatrix} \text{NH}$. *Bildung.*

Beim Erwärmen von Melam oder Ammelin mit conc. Schwefelsäure (LIEBIG, A. 10, 30; GABRIEL, B. 8, 1166; JÄGER, B. 9, 1556). Bei der langsamen Destillation von Harnstoff (LIEBIG, WÖHLER, A. 54, 371; LAURENT, GERHARDT, A. ch. [2] 19, 93; DRECHSEL, J. pr. [2] 11, 289). Entsteht in kleiner Menge bei der Einwirkung von COCl_2 auf NH_3 (BOUCHARDAT, A. 154, 355). Beim Erhitzen von Cyanamid mit Bromcyan auf 100° (CECH, DEHMEL, B. 11, 250). — Kreideähnliches Pulver, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkalien, Ammoniak und Säuren. Zerfällt bei längerem Kochen mit Alkalien oder Säuren in NH_3 und Cyanursäure. Geht beim Erhitzen in einem Strome feuchter Kohlensäure in Cyanamid über (DRECHSEL). Verbindet sich leicht mit Säuren, gut krystallisirte Salze bildend (GABRIEL, JÄGER).

$\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_2\cdot\text{HCl}$. Mikroskopische Nadeln. — $\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_2\cdot\text{HNO}_3$. Glänzende Schuppen. — $\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_2$. *Bildung.* Wird durch Fällen einer Lösung von Melanurensäure in conc. NH_3 mit AgNO_3 erhalten (LAURENT, GERHARDT). Aus der Lösung von Melanurensäure in verdünnter Kalilauge wird durch AgNO_3 ein Salz $\text{Ag}_2\cdot\text{C}_3\text{H}_2\text{N}_4\text{O}_2 (?)$ gefällt (LIEBIG, A. 95, 266).

Melanurensäureäther (?). Die Amidocyanursäureäther $C_4H_7(CH_2)_2N_4O_2$ und $C_4H_7C_2H_4N_4O_2$ (S. 694) sind vielleicht als Melanurensäureäther zu betrachten.

Thiomelanurensäure $C_4H_4N_4S_2$ — s. S. 705.

Ammelid $C_4H_4N_4O_3$. Nach LIEBIG (A. 10, 30) soll bei der Einwirkung von conc. Schwefelsäure auf Melam oder Ammelin Ammelid entstehen. Uebereinstimmende Versuche von GABRIEL und JÄGER führten zum Resultat, dass bei dieser Reaktion kein Körper $C_4H_4N_4O_3$, sondern Melanurensäure $C_4H_4N_4O_2$ gebildet wird, identisch mit dem Zersetzungsprodukte des Harnstoffes in der Hitze.

Eine andere Bildungsweise des Ammelids $C_4H_4N_4O_3$ besteht im Erhitzen von salpetersaurem Ammelin, bis die anfangs breiig gewordene Masse wieder fest wird (LIEBIG; KNAPP, A. 21, 244). Dieses Produkt bildet ein weißes Pulver, das sich nicht in Wasser löst, aber leicht in Säuren und Kali, sehr wenig in NH_3 (Melanurensäure löst sich leicht in NH_3 , LIEBIG, A. 95, 266). Bei anhaltendem Kochen mit Säuren zerfällt es in NH_3 und Cyanursäure. Das Ammelid giebt mit HCl oder H_2SO_4 keine krystallisirte Verbindung (KNAPP). Aus der salpetersauren Lösung werden gar keine oder undeutliche Krystalle erhalten (GABRIEL). (Unterschied von Melanurensäure. — Mit $AgNO_3$ erhielt KNAPP Krystalle der Verbindung $C_4H_4N_4O_3 \cdot 2AgNO_3$. Durch NH_3 wird daraus ein Niederschlag $Ag_2C_4H_4N_4O_3$ gefällt, der sich leicht in NH_3 und in HNO_3 löst. —

Mellonkalium zerfällt bei längerem Kochen mit Kalilauge zunächst in Cyanelursäure, deren Kaliumsalz auskrystallisirt, und in Ammelid, welches aus dem Filtrate vom cyanelursäuren Kalium durch Salmiak ausgefällt werden kann (HENSEBERG, A. 73, 246; LIEBIG, A. 95, 269). Durch weiteres Kochen mit Kalilauge zerfällt das Ammelid in Melanurensäure und NH_3 . — $C_4H_4N_4O_3 + H_2O = 2C_4H_4N_4O_2 + NH_3$. Dieses Ammelid spaltet sich schließlich in NH_3 und Cyanursäure. Mit $AgNO_3$ giebt es die Verbindung $C_4H_4N_4O_3 \cdot 2AgNO_3$.

Ammelid $C_4H_4N_4O_3$ ist noch in folgenden Reaktionen beobachtet worden:

1) Beim Erhitzen von Isuret in CH_2N_2O über den Schmelzpunkt (LOSSEN, SCHIFFERDECKER, A. 166, 300). Das Präparat hatte die von LIEBIG angegebenen Eigenschaften. Bei längerem Kochen mit verdünnter Salpetersäure lieferte es Cyanursäure.

2) Beim Uebergießen von Cyanamid mit wenig Schwefelsäure von 65° (BAU-ANN, B. 6, 1373). $6CN \cdot NH_2 + 3H_2O + 3H_2SO_4 = C_4H_4N_4O_3 + 3NH_4HSO_4$. Es wird nur ein kleiner Theil Cyanamid in Ammelid übergeführt. Wendet man überschüssige Schwefelsäure an, so entsteht überhaupt kein Ammelid, sondern Harnstoff und Dicyanamid.

3) Durch Erhitzen von Harnstoff mit überschüssigem Jodecyan auf 140–150° erhielt POENSGEN (A. 128, 339) ein unlösliches, amorphes Pulver, das er für Cyanharnstoff $C_4H_4N_4O$ erklärte. HALLWACHS (A. 153, 294) und besonders SCHMIDT (pr. [2] 5, 36) zeigten aber, dass Cyanharnstoff mit Ammelid identisch ist. $3C_2H_4N_2O = C_4H_4N_4O_3$. Bei anhaltendem Kochen mit verdünnter Kalilauge oder verdünnter Säure wird „Cyanharnstoff“ in Cyanursäure übergeführt.

Chlorocyanamid $C_2H_4ClN_2 = NH_2 \cdot C \begin{matrix} N=CCl \\ NH \end{matrix} \cdot CNH_2$ (NH NENCKI, B. 9, 247). *Bildung*. Bei der Einwirkung von wässrigem Ammoniak auf Cyanurchlorid (LIEBIG, A. 10, 3; LAURENT, GERHARDT, A. ch. [2] 19, 90; 20, 98). $C_2N_2Cl + 4NH_3 = C_2H_4ClN_2 + 3NH_4Cl$. — Pulver, wenig löslich in heißem Wasser. Zerfällt beim Erhitzen in HCl , NH_4Cl und Mellon. Löst sich beim Erwärmen in verdünnter Kalilauge, dabei in HCl und Ammelin zerfallend. $C_2H_4ClN_2 + H_2O = HCl + C_2H_4N_2O$.

Mellon $C_4H_4N_4 = (CN)_2 \cdot NH_2$. *Bildung*. Bei sehr gelindem Glühen von Pseudoschwefelcyan, Rhodanquecksilber, Rhodanammonium, Melam, Melamin, Ammelin, Ammelid, Chlorocyanamid, Cyanamid (LIEBIG, A. 10, 4; 59, 342; LAURENT, GERHARDT, A. ch. [2] 19, 85; VÖLCKEL, P. 61, 375). In den meisten oder allen der oben angeführten Fälle entsteht zunächst Melam, und dieses zerfällt weiter in NH_3 und Mellon. $3C_2H_4N_2 = C_4H_4N_4 + 2NH_3$. — *Darstellung*. Man erhitzt Chlorocyanamid, so lange noch HCl und NH_4Cl entweichen; man erhitzt Ammelin oder Ammelid, bis kein NH_3 mehr entweicht. Gelbes Pulver, unlöslich in Wasser, verdünnten Säuren oder Alkalien. Zerfällt beim Glühen in Stickstoff, Cyan und Blausäure. Zerfällt beim Kochen mit Kalilauge in NH_3 und Mellonkalium. Liefert beim Kochen mit Salpetersäure Cyanilsäure $C_4H_4N_4O$ und NH_3 .

Mellonwasserstoff $C_4H_4N_4$. *Bildung*. Mellonkalium entsteht beim Kochen von Mellon mit Kalilauge: $3C_4H_4N_4 + 6H_2O = 2C_4K_2N_4 + NH_3 + 6H_2O$; beim Schmelzen in Rhodankalium mit Melam, Mellon, $86Cl \cdot 13KCN \cdot S = K_2C_4N_4 + 5K_2S + CS$ (LIEBIG). *Darstellung*. Man schmilzt in einer Porzellanschale 7 Thle. $KCN \cdot S$ und geröstet allmählich

3 Thle. frisch geschmolzenes Antimonchlorür SbCl_3 ein. Die ausbrechende Flamme wird jedesmal durch Aufstülpen einer Schale erstickt. Die erhaltene, rothbraune Masse zerreibt man und erhitzt sie unter Umrühren so lange in einem eisernen Tiegel, bis ein Theil des gebildeten Schwefelantimons sich in der breiartig erweichten Masse am Boden gesammelt hat. Dann kocht man die Masse mit Wasser aus, filtrirt, kocht das Filtrat mit etwas Bleioxydhydrat, filtrirt und lässt erkalten. Die Krystalle von Mellonkalium werden wiederholt aus Wasser umkrystallisirt (LIEBIG, A. 95, 271). — Man erhitzt Melam, bis Gasentwicklung aufhört, und schmelzt den Rückstand mit Potasche. Das Produkt wird aus Wasser, unter Zusatz von etwas Essigsäure, umkrystallisirt (VOLHARD, J. pr. [2] 9, 29). — Die freie Mellonwasserstoffsäure ist nur in wässriger Lösung bekannt. Diese Lösung reagirt stark sauer, zerlegt Carbonate, zersetzt sich aber beim Concentriren, selbst im Vacuum, unter Abscheidung von Flocken (LIEBIG, A. 95, 270). Kocht man Mellonkalium mit Kalilauge, so zerfällt es zunächst in Cyamelursäure, Ammelid und NH_3 ; dann spaltet sich das Ammelid in NH_3 und Melanurensäure und zuletzt in Cyanursäure. Beim Kochen mit verdünnter Salzsäure wird Mellonkalium in NH_4Cl , KCl und Cyanursäure zerlegt. Mellonwasserstoff ist eine dreibasische Säure (LIEBIG, A. 95, 273).

$\text{K}_3\text{C}_9\text{N}_{13} + 5\text{H}_2\text{O}$. Sehr feine, seidenglänzende Nadeln. 100 Thle. kaltes Wasser lösen 2,67 Thle. trocknes Mellonkalium. Weit leichter löslich in heißem Wasser, unlöslich in Alkohol. Schmeckt sehr bitter. Entwickelt beim Erhitzen Stickstoff und Cyan und hinterlässt Cyankalium. — $\text{K}_2\text{H.C}_9\text{N}_{13}$. *Darstellung*. Durch Vermischen einer warmgesättigten Lösung des neutralen Salzes mit dem gleichen Volum conc. Essigsäure. — Schiefrrhombische Blättchen. Zerfällt beim Kochen mit Wasser in neutrales und Monokaliumsalz. — $\text{KH}_2\text{C}_9\text{N}_{13}$. Kreideartiger Niederschlag, der erhalten wird durch Eingießen einer mäßig verdünnten Lösung des neutralen Salzes in warme, verdünnte Salzsäure. — Unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in heißem mit saurer Reaktion; leicht löslich in Kaliumacetat. — $\text{Ca}_3(\text{C}_9\text{N}_{13})_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ (LIEBIG, A. 50, 362). — $\text{Ba}_3(\text{C}_9\text{N}_{13})_2 + 6\text{H}_2\text{O}$. Dicker Niederschlag, löslich in viel heißem Wasser und daraus in kleinen Nadeln krystallisirend (A. 50, 362). — Das Quecksilbersalz bildet einen feinkörnigen Niederschlag, der sich leicht in verdünnter Blausäure löst. — $\text{Cu}_3(\text{C}_9\text{N}_{13})_2 + 5\text{H}_2\text{O}$. Grüner Niederschlag (A. 50, 363). — $\text{Ag}_3\text{C}_9\text{N}_{13}$. Weißer Niederschlag. Hinterlässt beim Glühen ein Gemenge von Silber und Paracyan.

Cyamelursäure $\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_7\text{O}_8 + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. *Bildung*. Mellonkalium zerfällt bei längerem Kochen mit Kalilauge in cyamelursaures Kalium und Ammoniak (HENNEBERG, A. 73, 235). $2\text{K}_3\text{C}_9\text{N}_{13} + 3\text{KHO} + 6\text{H}_2\text{O} = 3\text{K}_3\text{C}_6\text{N}_7\text{O}_8 + 5\text{NH}_3$. — *Darstellung*. Man erhitzt Melam, so lange noch Gase entweichen, und löst den Rückstand in heißer, concentrirter Kalilauge (VOLHARD, J. pr. [2] 9, 30). — Die freie Säure kann durch Fällen des Kaliumsalzes mit Salzsäure erhalten werden. Sie bildet ein weißes Pulver, löslich in 420 Thln. Wasser von 17° . Starke, dreibasische Säure, zerlegt Carbonate. Geht beim Kochen mit Salpetersäure in Cyanursäure (oder Cyanilsäure?) über. Liefert beim Erhitzen Cyansäure, Cyanursäure und hinterlässt Mellon,

$\text{K}_3\text{C}_6\text{N}_7\text{O}_8 + 3\text{H}_2\text{O}$ (LIEBIG, A. 95, 281). Lange Nadeln. Löslich in 7,4 Thln. Wasser von 18° , in 1—2 Thln. kochendem Wasser, unlöslich in Alkohol. Reagirt stark alkalisch. — $\text{KH}_2\text{C}_6\text{N}_7\text{O}_8 + 2\text{H}_2\text{O}$. Wird durch Versetzen des neutralen Salzes mit Essigsäure erhalten. — Dünne Blättchen. Reagirt sauer. — $\text{Ba}_3(\text{C}_6\text{N}_7\text{O}_8)_2 + \text{H}_2\text{O}$ (bei 120°) Krystallinischer Niederschlag. — $\text{Ag}_3\text{C}_6\text{N}_7\text{O}_8$. Käsiger, amorpher Niederschlag.

Cyanphosphor $\text{P}(\text{CN})_3$. *Bildung*. Bei 6—8stündigem Erhitzen von Cyansilber mit Phosphorchlorür PCl_3 auf 130 — 140° (HÜBNER, WEHRHANE, A. 123, 279). Der gebildete Cyanphosphor wird aus dem Oelbade im Kohlensäurestrom abdestillirt. — Nadeln oder Tafeln. Schmelzp.: 200° . Entzündet sich schon bei Berührung mit einem erwärmten Glasstabe. Sehr wenig löslich in CHCl_3 , PCl_3 , CS_2 und Aether. Zerfällt mit Wasser lebhaft in Blausäure und phosphorige Säure. Setzt sich mit Alkoholen um in HCN und Phosphorigesäureester.

Cyanäthylphosphid $\text{C}_2\text{H}_5\text{P.HCN}$. *Bildung*. Bei mehrstündigem Erhitzen einer ätherischen Lösung von Phosphorwasserstoff mit Chlorcyan auf 100° (DARMSTÄDTER, HENNINGER, B. 3, 179). $\text{CNCl} + \text{PH}_3 + (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} = \text{C}_2\text{H}_5\text{P.HCN} + \text{HCl} + \text{C}_2\text{H}_5\text{O}$. — Rhombische Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 49 — 50° . Unzersetzt flüchtig. Löslich in Wasser, Alkohol, Aether.

Rhodanphosphor $\text{P}(\text{CNS})_3$. *Darstellung*. Man mengt 5 Thle. Rhodanblei mit gleich viel Sand, giebt 1 Thl. PCl_3 hinzu und destillirt das Produkt ab (MIQUEL, A. ch. 11, 349). — Flüssig. Erstarrt nicht bei -20° . Lässt sich in kleinen Mengen unzersetzt verflüchtigen. Fängt bei 260 — 270° zu kochen an und zersetzt sich in höherer Temperatur unter Abgabe von CS_2 . Spec. Gew. = 1,625 bei 18° . Löslich in Alkohol.

ether. CHCl_3 , C_6H_6 , CS_2 . Wird von kaltem Wasser sehr langsam zersetzt in phosphorige Säure und Rhodanwasserstoff.

Rhodanarsen $\text{As}(\text{CNS})_3$. *Darstellung.* Entsteht in sehr kleiner Menge aus AsCl_3 und Rhodanblei (MIQUEL, *A. ch.* 5, 11, 351). — Krystalle. Völlig unlöslich in Aether, HCl , C_6H_6 , Chlorschwefel, Ligroin. Zerfällt mit Wasser in arsenige Säure und Rhodanwasserstoff.

Rhodansilicium $\text{Si}(\text{CNS})_4$. *Darstellung.* Man übergießt 65 Thle. Rhodanblei mit 18 Thln. Chlorsilicium und destillirt das Produkt (MIQUEL, *A. ch.* 5, 11, 343). — Lange, farblose Prismen. Schmelzpt.: 142° ; siedet unzersetzt gegen 300° . Unlöslich in Aether, CS_2 , CHCl_3 , C_6H_6 . Löslich in einer Lösung von Rhodanwasserstoff in Benzol. Der erhitzte Dampf entzündet sich an der Luft und brennt mit violetter Flamme. Färbt Papier, Kork, die Haut u. s. w. roth. Zersetzt sich mit Wasser ruhig in Kieselerde und Cyanwasserstoff. Trocknes Ammoniakgas scheint nicht einzuwirken. Mit absolutem Alkohol entsteht sehr rasch Kieselsäureester und Rhodanwasserstoff.

E. Derivate der Kohlensäure.

I. Kohlensäure. Das Hydrat der Kohlensäure CH_2O ist unbekannt. Der Formel nach bildet diese Säure das erste Glied der Säurereihe $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_3$. Die Kohlensäure weicht aber in ihrem Verhalten mehrfach von den homologen Säuren ab. Während letztere meist einatomig-einbasische Säuren sind, verhält sich die Kohlensäure, den Basen gegenüber, durchaus wie eine zweibasische Säure. Sie bildet neutrale Me_2CO_3 , saure MeHCO_3 und Doppelsalze $\text{MeMe}'\text{CO}_3$. Die Salze der Kohlensäure pflegen in der Mineralchemie abgehandelt zu werden. Wir haben es in der organischen Chemie nur mit den Kohlensäureestern zu thun.

Kohlensäureester R_2CO_3 . Man unterscheidet neutrale Ester R_2CO_3 und saure Ester RHCO_3 . Die neutralen Kohlensäureester bilden sich bei der Einwirkung von Alkyljodüren auf Silbercarbonat (CLERMONT, *A.* 91, 375); bei der Einwirkung von Natrium, Calcium (ETTLING, *A.* 19, 17) oder von Natriumalkoholat (GEUTHER, *Z.* 1868, 656) auf Kohlsäureester. $\text{C}_2\text{O}_4(\text{C}_2\text{H}_5)_2 = \text{CO} + \text{CO}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2$. Mit trockenem Natriumalkoholat wird sehr Kohlensäureester erhalten, weil bei Anwendung von alkoholhaltigem Material daneben Kohlensäures und oxalsaures Natron, sowie viel Aether, gebildet werden. 1 Mol. $\text{C}_2\text{H}_5\text{NaO}$ vermag bis zu 4 Mol. Oxalester in CO und Kohlensäureester zu zerlegen. Mit 1 Mol. trockenem Kaliumäthylat werden sogar bis zu 6 Mol. Oxalester zerlegt (CRANSTON, DITTMAR, 1870, 4).

Die Kohlensäureester werden am besten dargestellt durch Eintropfen von Chlorameisensäureester in Natriumalkoholate (SCHREINER, *J. pr.* [2] 22, 353; ROESE, *A.* 5, 230). Für den Kohlensäureäthylester $\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_3$ sind noch folgende Bildungsweisen bekannt, welche gewiss auch bei den homologen Estern ausführbar sein werden: 1. Eine Lösung von Chloreyan in absolutem Alkohol hält, nach einigen Tagen, Kohlensäureester, Carbaminsäureester und etwas Chloräthyl; gleichzeitig fällt NH_4Cl aus. $3\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{NCl} = \text{CO}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2 + \text{C}_2\text{H}_5\text{Cl} + \text{NH}_3$ (WÜRZ, *A.* 79, 286). 2. Beim Glühen von atherisch-schwefelsaurem Kalium mit äthylkohlensaurem Kalium (CHANCEL, *J.* 1851, 512). $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_4\text{K} + \text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_3\text{K} = \text{CO}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2 + \text{K}_2\text{SO}_4$. 3. Orthoameisenäther wird von Brom schon in der Kälte zerlegt (LADENBURG, WICHELHAUS, *A.* 152, 165). $2\text{CH}_3\text{OOC}_2\text{H}_5 + \text{Br}_2 = \text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2\text{CHO}_2(\text{C}_2\text{H}_5) + 2\text{C}_2\text{H}_5\text{Br} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.

Methylester $(\text{CH}_3)_2\text{CO}_3$. *Darstellung.* Durch Kochen von Chlorameisensäuremethylester mit Bleioxyd (CONCLER, *B.* 13, 1698). Siedep.: $90,0^\circ$ (cor.) (ROESE, *A.* 205, 231); bei 732 mm (SCHREINER, *J. pr.* [2] 22, 357). Spec. Gew. = 1,060 bei 22° (C_2), 0,985 bei 17° (R.). Erstarrt unter 0° zu eisähnlichen Krystallen, die bei $+0,5^\circ$ schmelzen (L.). Unlöslich in Wasser.

Perchlormethylester $(\text{CCl}_3)_2\text{CO}_3$. *Darstellung.* Durch Chloriren des Methylesters der Sonne (CONCLER). — Erstickend riechende Krystalle. Schmelzpt.: $78-79^\circ$. Destillirt unzersetzt.

Äthylester $\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_3$. Aetherisch riechende Flüssigkeit. Siedep.: $125,8^\circ$ (cor.), spec. Gew. = 0,9780 bei 20° (KOPP, *A.* 95, 325); Siedep.: $126-126,4^\circ$ bei 748,2 mm; spec. Gew. = 0,9762 bei 20° (gegen Wasser von 4°) (BRUNN, *A.* 203, 23). Brechungsindex: SCHRAUF, *J.* 1868, 117. — Zersetzt sich beim Erhitzen mit Natriumalkoholat bei 125° in Aether und äthylkohlensaures Natrium (GEUTHER, *Z.* 1868, 658). $3\text{CO}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2$

+ 2Na = CO + 2C₂H₅.CO₂Na + 2(C₂H₅)₂O. — Liefert beim Erwärmen mit Brom Bromäthyl und Bromal, neben CO₂ (LADENBURG, WICHELHAUS). — Giebt beim Erhitzen mit Ammoniak auf 100° Urethan NH₂.CO₂.C₂H₅ und bei 180° Harnstoff CO(NH₂)₂ (NATANSON, A. 98, 287). PCl₅ wirkt nach der Gleichung: (C₂H₅)₂CO₂ + PCl₅ = C₂H₅Cl + ClCO₂.C₂H₅ + POCl₃ (GEUTHER, A. 205, 247).

Tetrachlorkohlensäureester C₆H₂Cl₄O₃ = CO₂(C₂H₂Cl₂)₂. *Bildung.* Beim Einleiten von Chlorgas in Kohlensäureester, zuletzt bei 70–80° (CAHOUS, A. 47, 293). — Flüssig. Unlöslich in Wasser; nicht unzersetzt flüchtig.

Perchlorkohlensäureester C₅Cl₁₀O₃ = CO₂(C₂Cl₅)₂. *Bildung.* Bei anhaltenden Chloriren von Kohlensäureester im Sonnenlicht (CAHOUS). — Nadeln. Schmelzp.: 85–86° (MALAGUTI, Berz. Jahresb. 26, 759). Zerfällt bei der Destillation zum Theil in CO₂, Chlorkohlenstoff und Trichloracetylchlorid. C₅Cl₁₀O₃ = CO₂ + C₂Cl₆ + CCl₃.COCl (M.). — Zerfällt mit wässrigem Kali in HCl, Ameisensäure und Kohlensäure (M.). C₅Cl₁₀O₃ + 18KOH = 10KCl + 2CHO₂.K + 3K₂CO₃ + 8H₂O. — Löst sich in Weingeist, dabei theilweise in Kohlensäureester und Trichloressigester übergehend (M.). C₅Cl₁₀O₃ + 4C₂H₅.OH = CO₂(C₂H₅)₂ + 2C₂Cl₃O₂.C₂H₅ + 4HCl. — Absorbirt Ammoniakgas unter Bildung von Salmiak und Chlorcarbäthamid; mit wässrigem Ammoniak entstehen Chlorcarbäthamid und chlorcarbäthamsaures Ammoniak.

Chlorcarbäthamid C₅H₄Cl₂N₂O₂ (?). *Bildung.* Beim Sättigen von Perchlorkohlensäureester (oder Perchlorbernsteinsäureester) mit Ammoniakgas in der Kälte (MALAGUTI, Berz. Jahresb. 26, 760). C₅Cl₁₀O₃ + 6NH₃ = C₅H₄Cl₂N₂O₂ + 3NH₄Cl + H₂O. — Schuppen. Schmelzp.: 138–140°; Siedep.: 260°. Lässt sich bei raschem Erhitzen unzersetzt verflüchtigen. Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Entwickelt mit Kali nur in der Wärme Ammoniak.

Chlorcarbäthamsäure C₅H₄Cl₂NO₅. *Bildung.* Man erhält das Ammoniaksalz C₅H₄Cl₂NO₅(NH₄)₂ durch Digeriren von Perchlorkohlensäureester mit wässrigem Ammoniak und Verdunsten der Lösung im Vacuum (MALAGUTI). C₅Cl₁₀O₃ + 6NH₃ + 2H₂O = C₅H₄Cl₂NO₅(NH₄)₂ + 3NH₄Cl. — Das Salz bildet Schuppen, die bei 35–37° schmelzen und sich sehr leicht in Wasser, Alkohol und Aether lösen.

Orthokohlensäureäther C₉H₂₀O₄ = C(OC₂H₅)₄. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Chlorpikrin auf Natriumalkoholat. C(NO₂)Cl₃ + 4NaC₂H₅O = C(OC₂H₅)₄ + 3NaCl + NaNO₂ (BASSET, A. 132, 54). Der Methyläther C(OCH₃)₄ existirt nicht (ROESE, A. 205, 254). — *Darstellung.* Man übergießt 40 g Chlorpikrin mit 300 g absolutem Alkohol, erhitzt zum Kochen und trägt, in Portionen von 1½ g, 24 g Natrium ein. Man destillirt den Alkohol aus dem Wasserbade ab und versetzt den Rückstand mit Wasser.

Aromatisch riechende Flüssigkeit. Siedep.: 158–159°. Spec. Gew. = 0,925. Scheidet beim Kochen mit alkoholischem Kali Kaliumcarbonat ab. Beim Erhitzen mit Borsäureanhydrid auf 100° entstehen Kohlensäureester und Borsäureester (C₂H₅)₂B₂O₇. — Brom wirkt beim Erwärmen ein und erzeugt Kohlensäureester, Bromäthyl und wenig Bromal (LADENBURG, WICHELHAUS, A. 152, 166).

Aethylkohlensäure C₂H₅.CO₂H. Nicht im freien Zustande bekannt. — Man erhält das Kaliumsalz C₂H₅.CO₂K beim Einleiten von CO₂ in eine Lösung von Kali in absolutem Alkohol (DUMAS, PELIGOT, A. 35, 284). Das Salz ist krystallinisch, löslich in absolutem Alkohol, unlöslich in Aether. Von Wasser wird es zerlegt in Alkohol und doppelt kohlensaures Kali. Entwickelt beim Glühen brennbare Gase [Aether (C₂H₅)₂O]. — Das Natriumsalz C₂H₅.CO₂Na erhält man durch Einleiten von CO₂ in Natriumalkoholat (BEILSTEIN, A. 112, 124).

Methyläthylester C₄H₈O₃ = CH₃.CO₂.C₂H₅. *Bildung.* Beim Destilliren von methylkohlensaurem Kalium CH₃.CO₂K mit äthylschwefelsaurem Kalium (CHANCEL, A. 79, 91). — Beim Behandeln von Chlorameisensäureäthylester mit Natriummethylat oder von Chlorameisensäuremethylester mit Natriumalkoholat (SCHREINER, J. pr. [2] 22, 354; ROESE). — Siedep.: 109,2° (cor.); spec. Gew. = 1,002 bei 27° (R.).

Propylester (C₃H₇)₂CO₃. Siedep.: 168,2° (cor.); spec. Gew. = 0,949 bei 17° (ROESE), = 0,968 bei 22° (CAHOUS, J. 1874, 333).

Propylorthoäther C₁₃H₂₈O₄ = C(OC₃H₇)₄. Siedep.: 224,2° (cor.); spec. Gew. = 0,911 bei 8° (ROESE).

Methylpropylester C₅H₁₀O₃ = CH₃.CO₂.C₃H₇. Siedep.: 130,8° (cor.); spec. Gew. = 0,978 bei 27° (ROESE).

Normalbutylester (C₄H₉)₂CO₃. Siedep.: 207° (cor.) bei 740 mm; spec. Gew. = 0,9407 bei 0°; = 0,9244 bei 20°; = 0,9111 bei 40° (LIEBEN, ROSSI, A. 165, 112).

Isobutylorthoäther $C_4H_{10}O = C(OOC_3H_7)_2$. Siedep.: 244.9° (corr.); spec. Gew. = 0.919 bei 15° (ROESE).

Isobutylester $(C_4H_9)_2CO_2$. Siedep.: 190° (WÜRTZ, J. 93, 119; 190.3° corr.); spec. Gew. = 0.919 bei 15° (ROESE).

Methylisobutylester $C_5H_{12}O_2 = CH_3CO_2C_4H_9$. Siedep.: 143.6° (corr.); spec. Gew. = 0.911 bei 27° (ROESE).

Aethylisobutylester $C_7H_{16}O_2 = C_2H_5CO_2C_4H_9$. Siedep.: 160.1° (corr.); spec. Gew. = 0.911 bei 27° (ROESE).

Isoamylester $(C_5H_{11})_2CO_2$. Siedep.: 226° ; spec. Gew. = 0.9065 bei 15.5° (BRUCE, S. 10); Siedep. 228.5° (corr.); spec. Gew. = 0.912 bei 15° (ROESE).

Aethylisoamylester $C_7H_{16}O_2 = C_2H_5CO_2C_5H_{11}$. Siedep.: 182.3° (corr.); spec. Gew. = 0.924 bei 27° (ROESE). Bildet mit PCl_5 Aethylchlorid, PCl_3 und Chlorameisensäureester.

Verbindungen von Kohlensäure mit Säuren. **Carboglykolsäureester** $C_4H_8O_5 = C_2H_4(O_2COOCH_2CO_2C_2H_5)_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Glykolsäureäthylester mit Chlorameisensäureester auf 100° (HEINTZ, J. 154, 264): $ClCO_2C_2H_5 + C_2H_4(OH)_2CO_2C_2H_5 = C_2H_5CO_2CH_2CO_2C_2H_5$. Daneben entstehen HCl , Glykolid $C_2H_4O_2$ und Kohlensäureester. — Aetherisch riechende Flüssigkeit. Siedep.: 240° . Schwerer als Wasser. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Zerfällt beim Kochen mit Erden in Alkohol und carboglykolsäure Salze, die aber sehr unbeständig sind und sich leicht in kohlensaures und glykolsaures Salz spalten.

Carbodiglykolsäureäthylester $C_6H_{12}O_5 = CO_2OCH_2CO_2C_2H_5$. *Bildung.* Bleibt in CCl_4 gesättigter Glykolsäureäthylester einige Zeit stehen, so scheidet sich Glykolid aus, während Chlorameisester und Carbodiglykolsäureester gelöst bleiben (HEINTZ, J. 154, 264).

8. $1. C_2H_4(OH)_2CO_2C_2H_5 + COCl_2 = ClCO_2C_2H_5 + HCl + \begin{matrix} CH \\ | \\ CO_2 \end{matrix} \begin{matrix} CO \\ | \\ O \end{matrix}$ Glykolid; und $2C_2H_4(OH)_2CO_2C_2H_5 + COCl_2 = CO_2OCH_2CO_2C_2H_5 + 2HCl$. Dicksflüssig. Siedep.: 179° . Schwerer als Wasser. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Beim Verseifen mit Erden entstehen zunächst Salze der Carbodiglykolsäure, doch zerfallen dieselben zuerst leicht in kohlensaure und glykolsaure Salze.

Kohlenoxyd CO . *Bildung.* Beim Verbrennen von Kohle oder von organischen Substanzen an der Luft; beim Glühen vieler organischer, sauerstoffhaltiger Verbindungen.

Luftabschluss (daher im Leuchtgas); beim Glühen reduzierter Metalloxyde (ZnO , FeO , ...) mit Kohle; Kohlensäure wird in hoher Temperatur von Kohle, Eisen und Zink

Kohlenoxyd reducirt. Kohlensäure zerfällt bei 1300° zum Theil in CO und Sauerstoff (DEVILLE, J. 1863, 31), und ebenso durch den Induktionstfunken (HOFMANN, B. 1, 140; DEVILLE, J. 1865, 61).

Beim Ueberleiten von Wasserdampf über glühende Eisen entsteht ein Gemisch von Wasserstoff, Kohlenoxyd und Kohlensäure („Wassergas“).

Wahrscheinlich nach folgenden Gleichungen: $1. 2H_2O + C = CO + H_2$; $2. H_2CO_3 = CO + H_2O$ (CLARKE, J. 192, 288).

Auch beim Durchleiten von CO_2 und H_2S durch eine glühende Eisen entsteht Kohlenoxyd: $CO_2 + H_2S = CO + H_2O + S$ (KOHNER, B. 11, 205).

Kohlensäure zerfällt beim Erhitzen mit conc. H_2SO_4 in Kohlenoxyd und Kohlensäure: $C_2H_2O_4 = CO + CO_2 + H_2O$. Ameisensäure oder Formiate entwickeln mit conc. Schwefelsäure reines Kohlenoxydgas: $CH_2O_2 = CO + H_2O$.

Ebenso gelbes Blutlaugensalz: $4KCN.Fe(CN)_6 + 6H_2SO_4 = 6CO + FeSO_4 + 2K_2SO_4 + 3NH_4_2SO_4$. Bei der Absorption von Sauerstoff durch Pyrogallussäure und Kalilauge tritt Kohlenoxyd auf (CAVERT, C. 104, 389; CAVERGUE, J. 1863, 389).

Darstellung. Man erhitzt 1 Thl. gepulvertes gelbes Blutlaugensalz mit 8–10 Thln. conc. Schwefelsäure (FOWNS, C. 48, 18). Anfangs tritt hierbei eine schweflige Säure und CO_2 auf, dann entweicht reines Kohlenoxyd (GRISM, RAMMEL, S. 128).

Man erwärmt gleiche Moleküle Glycerin und krystallisirte Oxalsäure auf 100° , erhitzt dann das gebildete Glycerinmonoformin auf 150° . Das entweichende Gas wird durch Kalilauge gewaschen.

Gas. Sehr giftig. Wird auf -20° abgekühltes und unter einem Druck von 300 Atm. befindliches Kohlenoxyd plötzlich ausgedehnt, so verflüssigt es sich (LILLETET, J. 1877, 68).

Spec. Gew. = 0.9674. 1 Vol. Wasser absorbt bei 15° 0.012874 (bei 16° 0.01321 + 0.0000164 21.1 Vol. Kohlenoxyd (BUSSE, J. 94, 17). 1 Vol. Alkohol absorbt bei 20° 0.792 zwischen $0-25^\circ$ 0.2444 Vol. CO (CARUS, J. 94, 64).

Wasserfreie Blausäure absorbt in niedriger Temperatur lebhaft Kohlenoxyd (BERGNER, B. 10, 1122). Zerfällt bei höherer Temperatur zum Theil in Kohle und Kohlensäure (DEVILLE, J. 1864, 128), selbst in Gegenwart von Kohle (DEVILLE, J. 1865, 61).

Die gleiche Zerlegung erfolgt langsam durch den elektrischen Funkenstrom; sie ist vollständig, sobald die gebildete Kohlensäure entfernt wird (DEVILLE, J. 1865, 61).

Glühlicht. *Beleuchtung.* Handbuch.

hitze wird Kohlenoxyd von Kalium, Natrium und Eisen reducirt. Bei hoher Temp. ist das Kohlenoxyd selbst ein kräftiges Reduktionsmittel: es reducirt CuO , PbO (aber nicht ZnO) zu Metallen; die Sulfate der Alkalien und Erden gehen in über u. s. w. (STAMMER, A. 80, 243). — Beim Erhitzen von Natriumamid in CO oxydgas entsteht Cyannatrium: $\text{NaNH}_2 + \text{CO} = \text{NaCN} + \text{H}_2\text{O}$ (BEILSTEIN, GEURT 108, 91). Kohlenoxyd verbindet sich direkt mit Chlorschwefel, Platinchlorür. Es bindet sich beim Erwärmen mit festem Aetzkali zu Kaliumformiat: $\text{CO} + \text{KHO} = \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{K}$ (BERTHELOT, A. 97, 125). Die Gegenwart von Alkohol befördert die Absorption mit den alkalischen Erden verbindet sich Kohlenoxyd zu Formiaten (BERTHELOT, [3] 61, 463; vrgl. übrigens Bl. 5, 1). In höherer Temperatur ($160\text{--}200^\circ$) lagert es an Natriumalkoholate an und erzeugt Säuren $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2(\text{CH}_2\text{ONa} + \text{CO} = \text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2)$. Ist dem Alkoholat noch ein Salz beigemischt (Natriumacetat u. s. w.), so entstehen zeitig kohlenstoffreichere Säuren, ungesättigte Säuren und Ketone (gesättigte und ungesättigte). — Natriumäthyl und CO vereinigen sich zu Diäthylketon $\text{CO}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$. — Kohlenoxyd verbindet sich mit Hämoglobin. — Kohlenoxyd wird von salzsaurem Kupfer leicht absorbirt (LEBLANC, J. 1850, 253).

Spektrum des Kohlenoxyds: CIAMICIAN, M. 1, 636.

Nachweis von Kohlenoxyd. In der Gasanalyse wird das Kohlenoxyd durch saure Kupferchlorürlösung absorbirt. — In der Zimmerluft lassen sich kleine Mengen Kohlenoxyd dadurch nachweisen, dass man die Luft durch stark verdünntes Blut mit der Luft schüttelt und dann im Spektralapparat die charakteristischen Absorptionsstreifen des Kohlenoxydhämoglobins beobachtet. Auf Zusatz einiger Tropfen Salzsäure ammonium bleiben die Absorptionsstreifen des Kohlenoxydblutes unverändert, während die Streifen des reinen Blutes dadurch verschwinden (VOGEL, B. 10, 792; 11, 235). Bei sehr geringem Kohlenoxydgehalt müssen 10 Liter Luft angewendet werden. In der Luft lässt man eine Maus 1—2 Stunden athmen und untersucht dann das Blut des Thieres spektroskopisch. Es lassen sich auf diese Weise noch $0,03\%$ CO nachweisen (HEMPEL, Fr. 18, 399).

Kohlenoxyd und Metallsalze. $3\text{CO} \cdot 4\text{Cu}_2\text{Cl}_2 + 7\text{H}_2\text{O}$ (oder $\text{CO} \cdot \text{Cu}_2\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$). *Bildung.* Beim Einleiten von CO in eine gesättigte Lösung von Kupferchlorür in rauchender Salzsäure (BERTHELOT, A. 98, 352). — Perlmutterglänzende Blättchen. Verändert sich nicht in der Luft. Zerfällt mit Wasser unter Abscheidung von Cu_2Cl_2 .

Carbonylchloroplatin $\text{CO} \cdot \text{PtCl}_2$. *Bildung.* Entsteht beim Erhitzen von Dimesquicarbonylchloroplatin, bei 250° , im Kohlensäurestrome (SCHÜTZENBERGER, J. 1870, 383). — Lange, goldgelbe Nadeln. Schmelzp.: 195° . Lässt sich bei 240° im Kohlensäurestrom sublimiren. Zerfällt bei $300\text{--}400^\circ$ in Platin und $\text{CO} \cdot \text{Cl}_2$. Unzersetzt löslich in heißem Kohlenstoff CCl_4 . Wird von Wasser in CO_2 , HCl und Platin zersetzt. Mit Alkohol zu Chlorameisenester $\text{ClCO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$. Verbindet sich mit CO bei 150° zu Dicarbonyl- und bei 250° zu Sesquicarbonylchloroplatin. — Leitet man Ammoniakgas in eine Lösung von $\text{CO} \cdot \text{PtCl}_2$ in CCl_4 , so scheiden sich hellgelbe Flocken der Verbindung $\text{CO} \cdot \text{PtCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ aus. Diese zerfallen beim Schmelzen und zerfällt mit Wasser in Salmiak, Platin und Kohlensäure (SCHÜTZENBERGER, J. 1870, 383).

Dicarbonylchloroplatin $2\text{CO} \cdot \text{PtCl}_2$. *Bildung.* Entsteht, neben der Sesquiverbindung, wenn man Platinschwamm bei 250° mit Chlor sättigt und dann Kohlenoxyd darüber leitet. Wird das Rohprodukt im Strome von Kohlenoxydgas auf 150° erhitzt, so sublimirt langsam Dicarbonylchloroplatin (SCHÜTZENBERGER). — Farblose Nadeln. Schmelzp.: 142° . Giebt bei 210° , unter Verlust von CO , in Sesquicarbonylchloroplatin über. Wird von Wasser in CO , CO_2 und HCl zersetzt. — Ammoniak, in eine Lösung der Verbindung in CCl_4 , fällen einen Niederschlag $2\text{CO} \cdot \text{PtCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ aus (SCHÜTZENBERGER, J. 1870, 383).

Sesquicarbonylchloroplatin $3\text{CO} \cdot 2\text{PtCl}_2$. *Bildung.* Siehe Dicarbonylchloroplatin. Behandelt man das Rohprodukt mit Chlorkohlenstoff CCl_4 , so nimmt dieser das in CCl_4 leichter lösliche Sesquicarbonylchloroplatin zunächst auf (SCHÜTZENBERGER). — Feine, gelbe Nadeln (aus CCl_4). Schmelzp.: 130° . Zerfällt bei 250° unter Abgabe von CO in $\text{CO} \cdot \text{PtCl}_2$. Zerfällt mit Wasser in Platin, CO , CO_2 und HCl .

Carbonylchloroplatin absorbirt bei 95° Aethylen und bildet einen gelben, festen Körper $\text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{PtCl}_2$ (?). Erhitzt man wenig über 95° , so entweicht HCl , und es hinterbleibt ein dunkel gefärbtes Produkt $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl} \cdot \text{Pt} \cdot \text{CO}$, das in Wasser unlöslich ist und davon nicht absorbirt wird (SCHÜTZENBERGER, J. 1870, 383).

$\text{CO} \cdot \text{PtCl}_2 \cdot \text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$. *Bildung.* Eine Lösung der Verbindung $\text{PtCl}_2 \cdot \text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ in absolutem Aether oder in Benzol absorbirt langsam Kohlenoxydgas unter Bildung eines hellgelben Oeles, das sich in Alkohol, Aether und Benzol, aber nicht in Wasser löst. Zersetzt es sich in Wasser langsam in CO_2 und HCl (SCHÜTZENBERGER, FONTAINE, Bl. 18, 104).

Kohlensuboxyd C_2O_3 (?). *Bildung.* Entsteht, neben einer Verbindung C_2O_4 , bei der dunklen elektrischen Entladung durch Kohlenoxyd (BRODIE, A. 169, 271; BERTHELOT, A. 97, 125).

K. 26, 102). — Amorph, braun, sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Reagirt sauer. Verliert im Stickstoffstrom, auf 300—400° erhitzt, Kohlenoxyd und geht in ein dunkelbraunes Oxyd $C_{10}O_6$ über. Giebt mit Barytwasser, Blei- und Silberlösungen amorphe, braune Niederschläge. — Findet die elektrische Strömung in einem Gemenge von Kohlenoxyd und Wasserstoff statt, so entsteht ein Condensationsprodukt $(C_2H_2O_2)_x$, neben etwas Aethan (BERTHELOT). BRODIE beobachtete bei dieser Reaktion die Bildung von Sumpfgas, CO_2 und wenig Ameisensäure.

Kohlenoxydkalium $(CO.K)_x = (CO.K)_{10}$ (?). *Bildung.* Kalium verbindet sich bei 0° mit Kohlenoxyd zu der Verbindung $K.CO$ (BRODIE, A. 113, 358). Derselbe Körper entsteht als Nebenprodukt („schwarze Masse“) bei der Kaliumbereitung, insofern hierbei Kohlenoxyd und Kalium gleichzeitig auftreten (GEMELIN, P. 4, 35; LIEBIG, A. 11, 182; KELLER, A. 24, 2). (Ursache der Explosionen bei der Kaliumbereitung.) — Mattgraue krystallinische Masse. Explodirt äußerst heftig beim Zusammenkommen mit Wasser und auch zuweilen an trockner Luft. Wird von absolutem Alkohol ruhiger zersetzt. Absorbirt in feuchter Luft rasch Sauerstoff und färbt sich dabei grün, dann roth und zuletzt gelb. Es ist dann in krokonsaures Kalium $K_2C_2O_5$ umgewandelt. — Behandelt man die nicht oxydirte Masse mit Salzsäure, so wird Trihydrocarboxylsäure $C_{10}H_{10}(O)_{10}$ abgeschieden (LEZCH, A. 124, 20). Dies spricht dafür, dass dem Kohlenoxydkalium mindestens die Molekularformel $(CO.K)_{10}$ zukommt.

Chlorkohlenoxyd (Carbonylchlorid, Phosgen) $CO.Cl_2$. *Bildung.* Gleiche Volume Chlor und Kohlenoxyd verbinden sich rasch an der Sonne (J. DAVY.) — Kohlenoxyd und Chlorkohlenstoff CCl_4 bei 400° über Bimsstein geleitet, erzeugen viel $COCl_2$ (SCHÜTZENBERGER, Z. 1868, 383); aus CCl_4 und P_2O_5 bei 200—210° (GUSTAVSON, Z. 1871, 115). $2CCl_4 + P_2O_5 = CO.Cl_2 + CO_2 + 2POCl_3$. Wendet man überschüssiges Phosphorsäureanhydrid an, so wird immer weniger Phosgen gebildet. $3CCl_4 + 2P_2O_5 = 3CO_2 + 4POCl_3$. — Schwefelsäureanhydrid wirkt sehr leicht auf Chlorkohlenstoff CCl_4 ein. $CCl_4 + 2SO_2 = CO.Cl_2 + S_2O_5Cl_2$ (SCHÜTZENBERGER, Z. 1869, 631; ARMSTRONG, B. 3, 730). — aus Chloroform: a) Durch Erhitzen mit $SO_2.HCl$ auf 120°. $CHCl_3 + SO_2.HCl = COCl_2 + O_2 + 2HCl$ (DEWAR, CRANSTON, Z. 1869, 734); — b) Beim Erwärmen von Chloroform mit Kaliumdichromat und conc. Schwefelsäure. $2CHCl_3 + O_2 = 2CO.Cl_2 + H_2O + Cl_2$ (EMMERLING, LENGYEL, B. 2, 547). — Perchlorameisensäuremethylester, durch ein auf 30—350° erhitztes Rohr geleitet, zerfällt fast vollständig in Phosgen. $CClO_3.CCl_3 = 2CO.Cl_2$. Gegen Alkohol verhält sich Perchlorameisensäuremethylester wie das Chlorkohlenoxyd, d. h. es erzeugt damit Chlorameisenester. $CClO_3.CCl_3 + 2C_2H_5.OH = 2Cl.CO_2.C_2H_5 + 2HCl$. — Bildungswärme (aus $CO + Cl_2$) = 18800 Cal. (BERTHELOT, J. 1878, 181). — *Darstellung.* Man leitet Chlor und Kohlenoxyd auf den Boden einer 10 Literflasche aus weißem Glas und führt die Gase von da in einen zweiten, ebenso großen Kolben über (WILM, WISCHN, Z. 1865, 1). Anfangs ist Sonnenlicht (oder Magnesiumlicht) nöthig; ist die Reaktion einmal im Gange, so läuft sie auch im diffusen Tageslicht weiter. Etwa beigemengtes Chlorgas entfernt man durch Überleiten des Gases über Antimon. — Man leitet das Gemisch von Chlor und Kohlenoxyd durch eine 40 cm lange mit Thierkohle gefüllte Glasröhre. Die Vereinigung erfolgt auch ohne Sonnenlicht (PATERNO, J. 1878, 229).

Erstickend riechende Flüssigkeit. Siedep.: 8,2° (cor.); spec. Gew.: 1,432 bei 0°, = 302 bei 18,6° (gegen Wasser von 4°). — Sehr löslich in Benzol, Eisessig und den meisten anderen Kohlenwasserstoffen (BERTHELOT, A. 156, 228). Wird von kaltem Wasser nur sehr langsam zersetzt, rasch von heißem, unter Bildung von CO_2 und HCl . Löst sich in absolutem Alkohol, damit Chlorameisensäureester bildend. $COCl_2 + C_2H_5.OH = HCO_2.C_2H_5 + HCl$. (Trotz der symmetrischen Formel $Cl.CO.Cl$ wird doch nur ein Chloratom gegen OC_2H_5 ausgewechselt. In dieser Reaktion stimmt die Kohlensäure ganz mit den homologen Säuren $C_nH_{2n}O_2$ überein, z. B. Glykolsäurechlorid $CH_2Cl.COCl + C_2H_5.OH = HCl + CH_2Cl.CO_2.C_2H_5$). — Mit Ammoniak liefert Chlorkohlenoxyd: Salmiak, Cyanstoff und kleine Mengen von Guanidin, Ammelid und Cyanursäure (BOUCHARDAT, Z. 154, 354). — Verbindet sich mit Phenol zu chlorameisensaurem und kohlensaurem Benzylester. — Erzeugt mit Bittermandelöl bei 130° Benzylidenchlorid: $C_6H_5.CHO + COCl_2 = C_6H_5.CHCl_2 + CO_2$ — und mit Essigsäure bei 120° Chloracetyl: $COCl_2 + C_2H_3O.OH = C_2H_3OCl + CO_2 + HCl$ (KEMPF, J. pr. (2) 1, 402). — In Gegenwart von Chloraluminium tritt das Kohlenoxyd in Wechselwirkung mit aromatischen Kohlenwasserstoffen (FRIEDEL, MARTS). $2C_6H_6 + COCl_2 = (C_6H_5)_2CO + 2HCl$; — $C_6H_6 + COCl_2 = C_6H_5.COCl + HCl$.

Cyanäthylchlorkohlenoxyd $C_2H_5CN + CO.Cl_2$. *Bildung.* Cyanäthyl absorbirt $COCl_2$ unter Wärmeentwicklung (HENKE, A. 106, 286). — Flüssig. Wird durch Wasser zersetzt.

Bromkohlenoxyd $COBr_2$; EMMERLING, B. 13, 873.

Kohlenoxysulfid COS . *Vorkommen.* In einigen Schwefelquellen (THAN, A. Spl.

5, 245). — *Bildung*. Beim Durchleiten eines Gemenge von Kohlenoxyd und Schwefeldampf durch eine schwach glühende Röhre (THAN); beim Zerlegen von Rhodanwasserstoff mit mässig verdünnter Schwefelsäure. $\text{CNSH} + \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{COS} + \text{NH}_4\text{HSO}_4$ (THAN). Bei Einwirkung von CO_2 auf siedenden Schwefel. $2\text{CO}_2 + 3\text{S} = 2\text{COS} + \text{SO}_2$ (COSSA, *J.* 1868, 161). — Beim Erhitzen von CS_2 mit SO_2HCl auf 100° : $\text{CS}_2 + \text{SO}_2\text{HCl} = \text{COS} + \text{HCl} + \text{SO}_2 + \text{S}$ (DEWAR, CRANSTON, *Z.* 1869, 734); aus SO_2 und CS_2 bei 100° : $\text{CS}_2 + \text{SO}_2 = \text{COS} + \text{SO}_2 + \text{S}$ (ARMSTRONG, *B.* 2, 712). Beim Durchleiten von Alkoholdämpfen und CS_2 über rothglühendes Kupfer entstehen COS, Aethylen und Acetylen (CARNELLEY, *J.* 1875, 258). Beim Erhitzen von CS_2 mit Harnstoff auf 110° , mit Oxamid auf 200° , mit Acetamid auf 210° . $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{CS}_2 = \text{COS} + \text{NH}_4\text{CNS}$ (LADENBURG, *B.* 1, 273; 2, 271). Beim Ueberleiten H_2S über Isocyansäureäther $2\text{CO.NC}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{S} = \text{COS} + \text{CO}(\text{NH.C}_2\text{H}_5)_2$ (LADENBURG, *B.* 2, 30). — Beim Erhitzen von Thiaceensäure CH_3COSH auf 300° entsteht COS, neben viel H_2S (LADENBURG, *B.* 2, 53). — Beim Schütteln von Senfölen mit conc. Schwefelsäure. $\text{CS.N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{COS} + \text{NH}_4(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (HOFMANN, *B.* 1, 182). — Bildungswärme von COS: 3600 Cal. (mit gasförmigem Schwefel). — 6200 Cal. (mit festem Schwefel) (BERTHELOT, *J.* 1878, 99). — *Darstellung*. In ein erkaltetes Gemisch von 5 Vol. conc. H_2SO_4 und 4 Vol. H_2O trägt man so viel gepulvertes Rhodankalium ein, dass die Masse flüssig bleibt. Um beigemengte Gase (HCN , CS_2) zu entfernen, leitet man das Gas über mit feuchtem Quecksilberoxyd eingeriebene Baumwolle, klein zerschnittenes Kautschuk und dann über CaCl_2 (THAN). Um allen Schwefelkohlenstoff zu entfernen, muss man das Gas über Baumwolle leiten, die mit ätherischer Triäthylphosphinlösung getränkt ist (HOFMANN, *B.* 2, 74). — Man leitet CO durch eine schwach glühende Verbrennungsröhre, in deren hinterem Ende sich Schwefelstücke befinden. Das Gas wird durch eine mit Baumwolle gefüllte Vorlage geleitet und dann in alkoholische Kalilauge. Hier scheidet sich das Salz $\text{CSO}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{K}$ aus, das man abfiltrirt und mit HCl zerlegt (SALOMON, *J. pr.* [2] 5, 479).

Nicht unangenehm riechendes Gas. Spec. Gew. = 2, 1046. Brennt mit blauer, schwach leuchtender Flamme. Bildet, mit $1\frac{1}{2}$ Vol. Sauerstoff gemengt, ein explosives Gas. Zerfällt bei Rothglut in CO und Schwefel. Wasser löst das gleiche Volumen; die Lösung schmeckt süß, hält aber nach einigen Stunden nur noch CO_2 und H_2S . Rascher erfolgt die Zerlegung mit Alkalien oder Erden: in Barytwasser erzeugt COS sofort einen Niederschlag von BaCO_3 . Gasförmiges oder alkoholisches Ammoniak absorbiren rasch COS und bilden das entsprechende Thiocarbaminsäuresalz COS.2NH_3 (Unterschied des Kohlenoxysulfids vom Schwefelkohlenstoff, der sich nur langsam mit NH_3 verbindet). Alkoholisches Kali absorhirt COS unter Bildung von $\text{CO}_2\text{S}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{K}$. Chlor und rauchende Salpetersäure sind bei gewöhnlicher Temperatur ohne Wirkung. Bildet mit Stickoxyd kein explosives Gemenge.

3. Schwefelkohlenstoff CS_2 . *Bildung und Darstellung*. Beim Glühen von Kohle in Schwefeldampf. Bei Rothglut entsteht viel mehr CS_2 als bei Dunkel- oder Hellrothglut (SIDOT, *Bl.* 13, 323). — *Reinigung*. Der rohe Schwefelkohlenstoff wird destillirt und das noch stark riechende Destillat mit Quecksilber geschüttelt (SIDOT.). — Man schüttelt den Schwefelkohlenstoff mit $1\frac{1}{2}\%$ fein gepulvertem Sublimat, lässt 24 Stunden stehen, gießt ab und destillirt, nach dem Zusatz von 2% geruchlosem Fett (CLOEZ, *J.* 1869, 243). Man destillirt zunächst über Palmöl, lässt dann 24 Stunden mit rauchender Salpetersäure stehen, gießt ab, wäscht mit Wasser und destillirt bei $50\text{--}60^\circ$. Das Destillat wird wiederholt gewaschen und nochmals destillirt (FRIEDBURG, *B.* 8, 1617; vgl. MARQUART, *B.* 9, 127).

Aetherisch riechende, stark lichtbrechende Flüssigkeit. Siedep.: $46,2^\circ$ (REGNATLI); 47° (KOPP, *A.* 96, 305). Spec. Gew.: 1, 2905 bei 0° (KOPP); = 1, 2661 bei 30° (HAAGEN, *Z.* 1868, 100). Siedep.: $46,04^\circ$ (cor.); spec. Gew. = 1,29215 bei 0° gegen Wasser von 4° ; Ausdehnungscoefficient: THORPE, *Soc.*, 37, 364. Erstarrt nicht bei -110° (FARADAY). — Unlöslich in Wasser, in jedem Verhältniss mischbar mit Benzol, absolutem Alkohol, wasserfreiem Aether. — Zersetzt sich bei mehrmonatlichem Stehen an der Sonne unter Abscheidung eines braunen Körpers (SC?). Zerfällt bei Rothglut in Schwefel und Kohle: Bildungs- und Zersetzungstemperatur fallen beim Schwefelkohlenstoff nahe zusammen (BERTHELOT, *Bl.* 11, 450). Bei Gegenwart von Kohle ist die Zersetzung eine sehr geringe, und deshalb sind bei Darstellung von CS_2 die Apparate stets ganz mit Kohle gefüllt zu halten (STEIN, *J. pr.* 106, 316). — Sehr brennbar. Entzündet sich bei 149° (FRANKLAND, *J.* 1862, 691) und brennt mit blauer Flamme. Löscht man eine rothglühende Holzkohle in Aether ab und bringt sie, sobald sie nicht mehr glüht, in CS_2 , wird dieser entzündet (BERTHELOT, *J.* 1857, 120). Viele Metalloxyde werden durch Glühen in CS_2 in Schwefelmetalle verwandelt. — Trocknes Chlor erzeugt bei gewöhnlicher Temperatur langsam Chlorschwefel und Chlorschwefelkohlenstoff CSCl_2 ; werden Chlorgas und CS_2 durch ein glühendes Rohr geleitet, so entsteht Chlorschwefel und Chlorkohlenstoff.

I_2 (KOLBE, *J.* 45, 41). Feuchtes Chlor wirkt in der Kälte schneller wie trocken und bildet Trichlormethylsulfonchlorid $\text{CCl}_3\text{SO}_2\text{Cl}$, neben CSCl_2 und CCl_3S . Antimon-oxid SbCl_3 wirkt lebhaft ein und erzeugt Chlorkohlenstoff, Schwefel und SbCl_5 (HOFMANN, *J.* 115, 264). Darstellung von CCl_3S — Unterchlorigsäureanhydrid erzeugt Phosgen und Chlorthionyl. $\text{CS}_2 + 3\text{Cl}_2\text{O} = \text{COCl}_2 + 2\text{SOCl}_2$ (SCHÜTZENBERGER, *B.* 2, 219). PCl_5 in der Kälte ohne Wirkung auf CS_2 ; beim Erhitzen beider Körper im Rohr entstehen Chlorkohlenstoff und Schwefelphosphorchlorid. $\text{CS}_2 + 2\text{PCl}_5 = \text{CCl}_4 + 2\text{PSCl}_2$ (RATHKE, *Z.* 70, 57). — Jodtrichlorid JCl_3 wirkt lebhaft auf CS_2 ein und erzeugt Chlorkohlenstoff, I_2 , Chlorschwefel und rothe Krystalle SCl_2JCl (WEBER, *J.* 1866, 138). Chlor, in thätigen Schwefelkohlenstoff geleitet, bildet CCl_4 , CCl_3S und $\text{C}_2\text{Cl}_4\text{S}$ (RATHKE, *J.* 167, 8). Brom ist selbst bei Dunkelrothglut ohne Wirkung auf CS_2 ; beim Erhitzen von S_2 mit Brom und Jod im Rohr auf 150° wird Bromkohlenstoff gebildet (BOULAS, GROVES, *J.* 156, 61). — Von Vitriolöl wird CS_2 in Schwefel und Kohle gespalten; mit Schwefelureanhydrid entstehen Kohlenoxysulfid, SO_2 und Schwefel. — Natriumamalgam scheint CS_2 Kohlen-subsulfide zu bilden. Beim Behandeln mit Zink und Salzsäure wird CS_2 in Thioformaldehyd (CH_2S_2) reducirt. — Gasförmiges Ammoniak wirkt langsam auf CS_2 ein. Mit wässrigem und noch schneller mit alkoholischem Ammoniak entstehen Rhodan-ammonium und Schwefelammonium. Wahrscheinlich entsteht in dieser Reaktion zunächst thiocarbaminsäures Salz, das sich aber in höherer Temperatur leicht weiter zersetzt (HOFMANN, *J.* 1858, 334). $\text{CS}_2 + 2\text{NH}_3 = \text{NH}_4\text{CSNH}_2 + \text{CNS.NH}_3 + \text{H}_2\text{S}$. — CS_2 über erhitztes Natriumamid geleitet, erzeugt Rhodannatrium. $\text{CS}_2 + \text{NaNH}_2 = \text{CNSNa} + \text{H}_2\text{S}$ (HEILSTEIN, GEUTHER, *J.* 108, 92). — In den wässrigen Alkalien löst sich CS_2 langsam unter Bildung von kohlensaurem und thiokohlensaurem Salz. $3\text{CS}_2 + 6\text{KHO} = \text{K}_2\text{CO}_3 + 2\text{CS}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ (BERZELIUS). Mit alkoholischem Kali entsteht xanthogensäures Salz. $\text{S}_2 + \text{KOH} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{CS.K} + \text{H}_2\text{O}$. — Erden gehen beim Glühen in Schwefelkohlenstoffdampf, Sulfide und Carbonate: $3\text{BaO} + \text{CS}_2 = 2\text{BaS} + \text{BaCO}_3$ (BERZELIUS). — Carbonate werden von CS_2 bei Rothglut nur dann angegriffen, wenn dem Schwefelkohlenstoff Wasserstoff, CO , oder H_2S beigemengt ist (SCHÖNF, *J.* 1861, 122). — CS_2 , über ein Gemenge von Kohle und SiO_2 , B_2O_3 oder Al_2O_3 geleitet, erzeugt Schwefelsilicium, $\text{sp. B}_2\text{S}_3$, Al_2S_3 . Magnesia geht beim Glühen in CS_2 , auch ohne Zusatz von Kohle, in Schwefelmagnesium über (FRÉMY, *J.* 1852, 341). — Beim Erhitzen von CS_2 mit Wasser auf 0° entstehen CO und H_2S (SCHLAGDENHAUFTEN, *J.* 1856, 201). — CS_2 mit H_2S über glühendes Kupfer geleitet, erzeugt Aethylen und Methan; ähnlich wirken Mischungen von S_2 und H_2O oder PH_3 (BERTHELOT, *J.* 1858, 217). — Jodwasserstoff ist ohne Wirkung auf CS_2 ; erhitzt man aber 1 Thl. CS_2 mit 3 Thln. PH_3J auf 150° , so entsteht Trimethylphosphin-jodür neben rothen Krystallen PJS (2). $3\text{CS}_2 + 4\text{PH}_3\text{J} = \text{PCH}_3\text{J} + \text{HJ} + 3\text{H}_2\text{S} + 3\text{PJS}$ (DRECHSEL, *J. pr.* [2] 10, 186). — Schwefelkohlenstoff verbindet sich direkt mit Dimethylamin, Triäthylphosphin (Nachweis von CS_2 im Leuchtgas), aber nicht mit Stibäthyl oder Arsenäthyl AsC_2H_5 (HOFMANN, *J. Sp.* 1, 36). — CS_2 verbindet sich mit Äthyläthyl zu einer Amylenverbindung (S , 35); $\text{CS}_2 + \text{ZnC}_2\text{H}_5 = \text{C}_2\text{H}_5\text{S.ZnS}$. — Beim Behandeln eines Gemenges von CS_2 und Jodäthyl mit Natriumamalgam scheint Allylsulfid ($\text{C}_3\text{H}_5\text{S}$) zu entstehen (LÖWIG, *J.* 1860, 397). — Die primären Alkoholbasen verbinden sich mit CS_2 zu Salzen der substituirten Thiocarbaminsäuren: $\text{CS}_2 + 2\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2 = \text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CS.SNH}_2(\text{C}_2\text{H}_5)$. Anilin und seine Homologen verbinden sich leicht mit S_2 zu substituirten Thioharnstoffen: $2\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 + \text{CS}_2 = \text{CSNH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 + \text{H}_2\text{S}$. — Beim Erhitzen von CS_2 mit Harnstoff auf 110° entstehen CO_2 und Rhodan-ammonium.

Verhalten des Schwefelkohlenstoffes gegen verschiedene Körper: SCHLAGDENHAUFTEN, *J.* 1856, 203; 1858, 87. Schwefelkohlenstoff ist giftig; Luft mit 5 Volumpro. CS_2 wirkt tödtlich auf Vogel, Säugethiere und Reptilien (GOREZ, *J.* 1866, 129). CS_2 , namentlich in der nicht flüchtigen Form von KCS_2 , wird daher mit Erfolg zur Vernichtung von Insekten (Phylloxera) benutzt. — Der Schwefelkohlenstoff ist auch ein kräftiges Conservierungs- und Desinfektionsmittel (ZÖLLER, *B.* 9, 707; SCHIFF, *B.* 9, 828). — Schwefelkohlenstoff löst mit Leichtigkeit Oele, Fette und Paraffin und wird auch im Grossen für Oel-extraction verwendet.

Nachweis von CS_2 . 1. Man leitet das zu untersuchende Gas durch eine ätherische Lösung von Triäthylphosphin und beobachtet die Ausscheidung rother Krystalle $\text{PCH}_2\text{H}(\text{CS})$. Nach Trocknen der Krystalle im Vacuum und Wägen lässt sich die Menge des Schwefelkohlenstoffes quantitativ bestimmen (HOFMANN, *B.* 13, 175). 2. Man lässt das Gas 24 Stunden lang mit alkoholischem Ammoniak stehen und verdunstet dann das NH_3 . Es bleibt im Rückstande Rhodan-ammonium. 3. Man leitet das Gas in eine Lösung von Aetzkali in absolutem Alkohol. Man erhält, bei Gegenwart von CS_2 , einen Niederschlag von Kaliumxanthogenat.

Additionsprodukte des Schwefelkohlenstoffes. Hydrat $2\text{CS}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Bei-

dung. Bei raschem Verdunsten von CS_2 an feuchter Luft (BERTHELOT, J. 1856, 293). — Leitet man mit Hülfe des Gebläses einen starken Luftstrom auf, in einer Flasche befindlichen, Schwefelkohlenstoff, so kann die Temperatur bis auf -20° sinken. Die ausgeschiedenen Krystalle des Hydrates zerfallen schon bei -3° (DUCLAUX, Z. 1867, 476). Aus diesem Hydrat bestehen auch die beim Filtriren von CS_2 stets beobachteten Krystalle. — Treibt man Luft durch ein Gemisch von Wasser und CS_2 , so wird das Wasser sehr rasch zum Erstarren gebracht (WARTHA, B. 3, 80).

Trimethylamin und Schwefelkohlenstoff $\text{N}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{CS}_2$. *Bildung.* Beim Durchleiten von Trimethylamin durch ein Gemisch aus gleichen Theilen CS_2 und Alkohol (BLARNARD, Bl. 33, 13). — Farblose Nadeln (rhombische Krystalle). Schmelzp.: 125° . Ziemlich löslich in verdünntem Alkohol und CHCl_3 , kaum löslich in absolutem Alkohol, CS_2 , Aether und Benzol, schwer in Wasser. Zersetzt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur. Verbindet sich mit verdünnten Säuren und Salzen. Concentrirte Säuren bewirken Spaltung in Trimethylamin und CS_2 . — $(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{CS}_2 \cdot \text{HCl}$; — $2(\text{CH}_3)_3\text{NCS}_2 + 3\text{HCl}$; — $2(\text{CH}_3)_3\text{NCS}_2 + \text{H}_3\text{PO}_4$.

Aethylendiamin und Schwefelkohlenstoff $\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{CS}_2$. *Bildung.* Beide Körper vereinigen sich rasch in Gegenwart von Alkohol (HOFMANN, B. 5, 241). — Säulenförmige Krystalle (aus Wasser). Unlöslich in Alkohol und Aether. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser. Zerfällt beim Kochen mit Sublimat in H_2S und Aethylenharnstoff $\text{CS}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_4$.

Trimethylphosphin und Schwefelkohlenstoff $\text{P}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{CS}_2$. *Bildung.* Beim Zusammenbringen von CS_2 mit freiem oder in Alkohol gelöstem Trimethylphosphin (HOFMANN, A. Spl. 1, 59). — Blassrothe Krystalle. Löslicher, flüchtiger und veränderlicher als die entsprechende Aethylverbindung. Geht in ätherischer Lösung schon nach 24 Stunden in Trimethylphosphinsulfid $\text{P}(\text{CH}_3)_3\text{S}$ über.

Triäthylphosphin und Schwefelkohlenstoff $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \cdot \text{CS}_2$. Beide Körper vereinigen sich heftig. Leitet man CS_2 in eine ätherische (oder alkoholische) Triäthylphosphinlösung, so erfolgt die Vereinigung ruhiger. (COS verbindet sich nicht mit $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ — Unterschied und Nachweis von CS_2) (HOFMANN, A. Spl. 1, 26). — Rothe Blättchen (monokline Krystalle). Schmelzp.: 95° . Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether, mäßig löslich in CS_2 , ziemlich leicht in warmem Alkohol. Löst sich in conc. Salzsäure zur farblosen Lösung und wird dann durch Alkalien unverändert gefällt. Wird beim Erhitzen mit Wasser im Rohr auf 100° zersetzt unter Bildung von Triäthylphosphinsulfid u. s. w. $4\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \cdot \text{CS}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{S} + \text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{O} + \text{P}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{OH} + 3\text{CS}_2$. Auch beim Kochen der Verbindung mit Alkohol und Ag_2O oder AgNO_3 entsteht Triäthylphosphinsulfid. $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \cdot \text{CS}_2 + 2\text{Ag}_2\text{O} = \text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{S} + \text{CO}_2 + \text{Ag}_2\text{S} + 2\text{Ag}$. — Mit H_2S entstehen Triäthylphosphinsulfid und ein Körper $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{PS}_3$. — $[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \cdot \text{CS}_2 \cdot \text{HCl}]_2 \cdot \text{PtCl}_4$. Hellgelb, amorph; unlöslich in Alkohol und Aether. Zersetzt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur.

Verbindung $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{PS}_3 = \text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \cdot \text{CS}_2 \cdot \text{CH}_3\text{S}$. Erhitzt man den Körper $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \cdot \text{CS}_2$ mit gesättigtem Schwefelwasserstoff im Rohr auf 100° , so werden Triäthylphosphinsulfid und die Verbindung $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{PS}_3$ gebildet (HOFMANN, J. 1861, 489). $3\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \cdot \text{CS}_2 + \text{H}_2\text{S} = 2\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{S} + \text{C}_8\text{H}_{17}\text{PS}_3 + \text{CS}_2$. — Gelbe Krystalle. Fast unlöslich in Aether, löslich in heißem absolutem Alkohol. Zerfällt beim Lösen in heißem Wasser in CS_2 und eine Base $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3(\text{SCH}_3)(\text{OH})$. — $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{S}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_7\text{H}_{19}\text{PSO} + \text{CS}_2$.

Die Base $\text{C}_7\text{H}_{19}\text{POS}$ liefert ein Jodür $\text{C}_7\text{H}_{18}\text{PSJ}$, das schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser ist und in langen Nadeln krystallisirt. Behandelt man das Jodür mit Silberoxyd, so entsteht ein aus Silber, AgJ und Ag_2S bestehender Niederschlag, während $\text{P}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{OH})$ und andere Körper in Lösung bleiben.

Kohlenstoffsulfide. Sulfid CS (?). Schwefelkohlenstoff setzt beim Aufbewahren an der Sonne einen braunen Körper ab und hält Schwefel gelöst (LÖW, Z. 1868, 622; SMOL, B. 8, 981). — Braunroth. Spec. Gew. = 1,66. Unlöslich in Alkohol, Benzol und Terpinöl. Sehr wenig löslich in siedendem CS_2 oder Aether. Zerfällt beim Erhitzen in Kohlen und Schwefel. Geht beim Erhitzen mit Schwefel in CS_2 über. Löst sich unzersetzt, mit schwarzbrauner Farbe, in kochender, conc. Kalilauge. Salzsäure und Schwefelsäure scheinen nicht einzuwirken; rauchende Salpetersäure entzündet den Körper.

CS_2 und Natrium. Beim Schütteln von halbflüssigem Natriumamalgam mit überschüssigem Schwefelkohlenstoff und Behandeln des Produktes mit Alkohol erhält man eine fast schwarze, amorphe, in Wasser und Alkohol mit tiefbrauner Farbe lösliche Masse $\text{C}_8\text{S}_5\text{Na}_2$. Bleibt die alkoholische Lösung einige Wochen verschlossen stehen, so scheidet sich eine schwarze, in Wasser mit tief indigblauer Farbe lösliche Masse $\text{C}_6\text{S}_5\text{Na}_2$ ab, während ein Körper $\text{C}_{10}\text{S}_5\text{Na}_2$ gelöst bleibt (LÖWIG, J. 1860, 397). — Gießt man das Einwirkungsprodukt von halbflüssigem Natriumamalgam auf CS_2 in Wasser, fällt das

er durch H_2S und giest dann die Lösung in verd. Salzsäure, so fällt ein iger Niederschlag $\text{C}_2\text{H}_2\text{S}_2$ aus (LÖW, Z. 1865, 723). Der Körper bildet nen ein glänzendes, violettes Pulver, das bei 100° schmilzt und sich wenig Aether, aber leicht in CS_2 und Alkalisulfiden löst. Bei längerem Kochen rt es das schwarze, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Salz BaC_2S_2 . (Z. 1866, 174). — Digerirt man den frischgefällten Körper $\text{C}_2\text{H}_2\text{S}_2$ mit k und leitet in die Lösung Chlor ein, so wird Kohlensesquisulfid C_2S_3 e bildet ein braunes, amorphes Pulver, das sich nicht in H_2O und Na_2SO_4 in CS_2 löst. Ueber 210° zerfällt es in Kohle und Schwefel. Von NH_3 angegriffen; beim Kochen mit Kalilauge liefert es oxalsaures Salz und (LÖW, Z. 1866, 173).

lensulfid C_2S_3 . Beim Eintragen von Natrium in CS_2 scheidet sich ein er ab, der sich leicht mit rother Farbe in Wasser oder Alkohol löst. In ung leitet man Chlor ein und säuert dann mit HCl an (RAAB, Z. 1870, raun, amorph. Schmelzp.: 135° . Unlöslich in CS_2 , Alkohol und Aether. etzt und mit rother Farbe in Alkalien, NH_3 und Erden. Löslich in KCy

msulfid C_2S_3 wird als Nebenprodukt der Darstellung von Thiacetsäure er an Essigsäure mit P_2S_5 auf 140° erhitzt. Es hinterbleibt nach dem Ab- Thiacetsäure ein zäher, rother Rückstand, den man mit Wasser und und dann mit CS_2 auf 120° erhitzt. Hierbei geht das Sesquisulfid C_2S_3 hrend C_2S zurückbleibt (LÖW, Z. 1867, 20). — Der Körper zerfällt beim hwefel und Kohlenstoff. Er löst sich in conc. Schwefelsäure mit rother olische Körper entstehen auch bei der Einwirkung von P_2S_5 auf Chloressig- r.

$\text{C}_2\text{H}_2\text{S}_2$ (?). *Bildung.* Beim Erhitzen von 1 Vol. trockenem Phosphoniumjodid 1 Vol. CS_2 auf 120 – 140° entstehen rothe Nadeln, welche mit Wasser in O_2 und den Körper $\text{C}_2\text{H}_2\text{S}_2\text{P}_2\text{O}_5$ zerfallen. Derselbe ist farblos und sehr r. Beim Behandeln mit Wasser im Rohr liefert er H_2S , CO_2 , Phosphor e Säure. $\text{C}_2\text{H}_2\text{S}_2\text{P}_2\text{O}_5 + 10\text{H}_2\text{O} = 5\text{CO}_2 + 7\text{H}_2\text{S} + 4\text{H}_3\text{PO}_4 + 2\text{P}$ (JAHN,

lensäure CH_2S_2 . Schwefelkohlenstoff löst sich bei 30° leicht in Alkali- in Sulfhydraten). $\text{K}_2\text{S} + \text{CS}_2 = \text{K}_2\text{CS}_3$. Aus der (gelben) Lösung dieser ch verd. Salzsäure die freie Thiokohlensäure gefällt. Dieselbe bildet i. schweres Oel, das sich in überschüssiger Salz- oder Schwefelsäure löst onate zerlegt, unter Bildung von thiokohlensauren Salzen (BERZELIUS).

ummsalz Na_2CS_3 wird aus der wässrigen Lösung durch Alkohol als rothes s erst bei starkem Concentriren fest wird und dann braungelbe Krystalle usserfreie Salz zerfällt beim Glühen, ohne Luftzutritt, in Natriumtrisulfid $\text{Na}_2\text{CS}_3 = \text{Na}_2\text{S}_3 + \text{C}$. — Das Salz löst sich leicht in Wasser und Alkohol. Lösung entwickelt beim Kochen Schwefelwasserstoff. $\text{Na}_2\text{CS}_3 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{S}$ (BERZELIUS; vergl. HUSEMANN, A. 123, 67). — Das Kaliumsalz K_2CS_3 zerfließlich. Es löst sich sehr leicht in Wasser, sehr wenig in Alkohol

lialsalze M_2CS_3 halten sich in conc. wässriger Lösung. Die verdünnten bhiren an der Luft rasch Sauerstoff und scheiden Schwefel ab. $\text{K}_2\text{CS}_3 + \text{O}_2$

In den Lösungen schwerer Metalle bilden die Alkalisalze Niederschläge, lb sind. — Eine andere Reihe von Thiocarbonaten entspricht der Formel

Salze entstehen bei der Einwirkung von CS_2 auf höhere Sulfide. $\text{CS}_2 + \text{R}_2\text{S}_3 = \text{R}_2\text{CS}_3 + \text{S}$ (GÉLIS, B. 8, 1351).

Bildung. CS_2 verbindet sich unter starker Wärmeentwicklung mit Na_2S_3 . entsteht auch durch Auflösen von Schwefel in Na_2CS_3 . — Es löst sich in kohol.

ensäureester R_2CS_3 . Dieselben entstehen beim Kochen von Alkyljodüren olischen Lösung der Alkalisalze (K_2CS_3). Es sind destillirbare, unangenehm igkeiten, die sich nicht in Wasser lösen. — Sie verbinden sich direkt mit (A. 128, 333). — Durch Salpetersäure werden sie zu Sulfonsäuren $\text{R}_2\text{SO}_3\text{H}$ (ANN, A. 126, 297). Mit alkoholischem Ammoniak zerfallen sie bei 100° raptan und Rhodanammonium. $\text{R}_2\text{CS}_3 + 2\text{NH}_3 = 2\text{R}(\text{SH}) + \text{CNS.NH}_3$. (A. 123, 68). Beim Kochen mit Alkohol und Anilin entsteht Thiocarbanilid. $\text{NH}_3 = \text{CS}(\text{NH.C}_6\text{H}_5)_2 + 2\text{R}(\text{SH})$ (HUSEMANN). Ausser den Estern R_2CS_3 Aether R_4CS_4 , $\text{R}_3\text{C}_2\text{S}_2$ und $\text{R}_4\text{C}_2\text{S}_4$ bekannt.

Methylester $(\text{CH}_3)_2\text{CS}_3$. *Bildung.* Durch Destillation concentrirter Lösungen von K_2CS_3 und $(\text{CH}_3\text{SO}_4)_2\text{Ca}$ (CAHOUS, *Berz. Jahresb.* 27, 548). — Durchdringend riechendes, gelbes Oel. Siedep.: 204—205°. Spec. Gew. = 1,159 bei 18°. In allen Verhältnissen mit Alkohol und Aether mischbar.

Bromid $(\text{CH}_3)_2\text{CS}_3\cdot\text{Br}_2$. Große orangerothe Krystalle (aus Brom) (BEREND). Verhält sich ganz wie die Aethylverbindung.

Aethylester $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CS}_3$. Siedep.: 240° (DEBUS, *A.* 75, 147; HUSEMANN, *A.* 123, 67; vergl. SCHWEIZER, *J. pr.* 32, 254). Alkoholisches Kali zerlegt den Ester in Mercaptan und Thiosalz. $\text{CS}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_2 + 2\text{KOH} = \text{C}_2\text{H}_5(\text{SH}) + (\text{C}_2\text{H}_5)\text{CO}_2\text{SK} + \text{KHS}$ (SALOMON, *J. pr.* [2] 6, 446).

Bromid $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CS}_3\cdot\text{Br}_2$. Rothe, sechsseitige Prismen. Zerfällt an der Luft und entwickelt HBr. Löslich in Aether, CS_2 und Benzol. Krystallisirt am besten aus Brom. Wasser zersetzt die Krystalle unter Entbindung von HBr. Concentrirte Kalilauge scheidet das Brom ab und hinterlässt $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CS}_3$ (BEREND).

Aethylthiokohlensäure $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{CS}_3\text{H}$. *Bildung.* Das Kaliumsalz $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{CS}_3\text{K}$ entsteht beim Zusammenbringen von CS_2 mit Kaliummercaptid $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{SK}$ (CHANCEL, *J.* 1851, 513). — Das Salz ist farblos, löslich in Wasser und Alkohol. Es zersetzt sich bei 100° unter Bildung von Mehrfachschwefelkalium. Silber-, Quecksilber- und Bleisalze geben mit dem Kaliumsalze gelbe Niederschläge, Kupfersalze einen carmoisinrothen Niederschlag von Oxydulsalz.

Orthothiokohlensäureäther $\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5\text{S})_4$. *Bildung.* Man versetzt Natriumalkoholat erst mit Mercaptan und dann mit einer alkoholischen Lösung von CCl_4 (CLAESSON, *J. pr.* [2] 15, 212). — Uebelriechendes Oel. Nicht unzersetzt destillirbar, lässt sich aber mit Wasserdämpfen verflüchtigen. Spec. Gew. = 1,01. Bei der Destillation wird Aethyldisulfid gebildet. Wird von Salpetersäure zu Aethylsulfonsäure oxydirt.

Dikohlenhexamercaptid $\text{C}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{S})_6$. *Bildung.* Aus Natriumalkoholat, Mercaptan und C_2Cl_6 (CLAESSON). — Uebelriechendes Oel. Schwerer als Wasser.

Dikohlentetramercaptid $\text{C}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{S})_4$. *Bildung.* Durch Erhitzen von Natriumalkoholat mit Mercaptan und Perchloräthylen C_2Cl_4 im Rohr auf 100° (CLAESSON). — Rhomboëder (aus Aether). Schmelzp.: 54°. Schwach riechend.

Isobutylester $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{CS}_3$. Orangerotes Oel von schwachem Geruch. Siedep.: 285—289°. Giebt mit alkoholischem Ammoniak Rhodanammonium und Isobutylmercaptan (MYLIUS, *B.* 6, 315).

Isobutylthiokohlensäure. Das Natriumsalz $\text{C}_4\text{H}_9\text{S}_3\text{Na}$ wird aus $\text{C}_4\text{H}_9\text{SNa}$ und CS_2 erhalten (MYLIUS). Es ist in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich und krystallisirt in gelben Nadeln.

Isoamylester $(\text{C}_5\text{H}_{11})_2\text{CS}_3$. Gelbliche Flüssigkeit, von unangenehmem Geruch. Siedep.: 245—248°. Spec. Gew. = 0,877 (HUSEMANN, *A.* 126, 297).

Allylester $(\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{CS}_3$. Gelbe, höchst widerlich riechende Flüssigkeit. Siedep.: 170—175°. Spec. Gew. = 0,943 (HUSEMANN).

Methylenester $\text{CH}_2\cdot\text{CS}_3$. *Bildung.* Aus Jodmethylen CH_2J_2 und Natriumthiocarbonat Na_2CS_3 in alkoholischer Lösung (HUSEMANN, *A.* 126, 292). — Gelblich weißes, amorphes, geruchloses Pulver. Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Alkohol, Aether, CS_2 . Zerfällt mit NH_3 in Rhodanammonium und Methylensulfid $(\text{CH}_2\text{S})_2$. Bei der Einwirkung von Salpetersäure entsteht sofort Disulfometholsäure $\text{CH}_2(\text{SO}_3\text{H})_2$.

Aethylenester $\text{C}_2\text{H}_4\cdot\text{CS}_3$. *Bildung.* Aethylenbromür und Natriumthiocarbonat Na_2CS_3 wirken, bei Gegenwart von absolutem Alkohol, lebhaft auf einander ein. Man fällt das Produkt mit Wasser, trocknet das abgeschiedene Oel über CaCl_2 und löst es in Aetheralkohol. Die Lösung scheidet beim Stehen an einem kühlen Orte Krystalle des Aethylenesters ab (HUSEMANN, *A.* 123, 83). — Große goldgelbe, rhombische Prismen. Schmelzp.: 39,5°. Spec. Gew. = 1,4768. Löst sich träge in Alkohol, leicht in Aether, ungemein leicht in CS_2 , CHCl_3 , Benzol. Zerfällt beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak im Rohr auf 150° in Rhodanammonium und Aethylenmercaptan $\text{C}_2\text{H}_4(\text{HS})_2$ (?). Kaliumsulfhydrat wirkt nach der Gleichung: $\text{C}_2\text{H}_4\cdot\text{CS}_3 + 2\text{KHS} = \text{K}_2\text{CS}_3 + \text{C}_2\text{H}_4(\text{HS})_2$. Verdünnte Salpetersäure erzeugt den Oxythioester $\text{C}_2\text{H}_4\cdot\text{CS}_3\text{O}$, während rauchende Salpetersäure Oxydation zu Disulfoätholsäure $\text{C}_2\text{H}_4(\text{SO}_3\text{H})_2$ bewirkt.

Propylenester $\text{C}_3\text{H}_6\cdot\text{CS}_3$. *Bildung.* Aus Propylenbromür $\text{C}_3\text{H}_6\cdot\text{Br}_2$ und Na_2CS_3 (HUSEMANN, *A.* 126, 295). — Dicke, bräunlichgelbe, widerlich riechende Flüssigkeit. Kann nur im Wasserstoffstrome unzersetzt destillirt werden. Spec. Gew. = 1,31 bei 20°. Leicht löslich in Alkohol, Aether. Wird von Salpetersäure erst in den Ester $\text{C}_3\text{H}_6\cdot\text{CS}_3\text{O}$ und dann in die Säure $\text{C}_3\text{H}_6(\text{SO}_3\text{H})_2$ übergeführt,

Butylenester $C_4H_8.CS_2$. Dunkel-bräunlichgelbes Oel. Spec. Gew. = 1,26 bei 20° (REIMANN).

Amylenester $C_5H_{10}.CS_2$. Dunkel-braungelbes Oel. Spec. Gew. = 1,073 (HUSEN).

Dithiokohlensäure CH_2S_2O . Es sind weder Metallsalze dieser Säure noch die Säure selbst bekannt. Dafür existiren aber Ester R_2CS_2O und Aethersäuren $S_2O.H$. Die Ester R_2CS_2O sind in 2 isomeren Formen bekannt, je nachdem ein oder beide Schwefelatome an Alkyle gebunden sind. Ester der ersteren Art heißen thiokohlensäureester, Ester der zweiten Art Xanthogensäureester.

$CO(SC_2H_5)_2$
Dithiokohlensäureester.

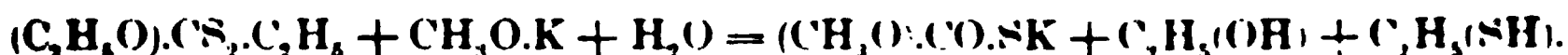
$C_2H_5S.CS.OC_2H_5$
Xanthogensäureester.

Unter den Aethersäuren kennt man nur die den Xanthogensäuren entsprechende Form:

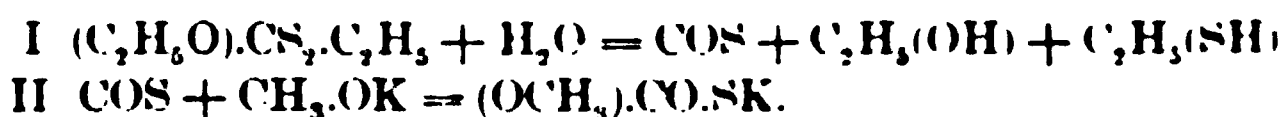
$C_2H_5O.CS.SH$.
Xanthogensäure.

a. Xanthogensäuren $(OR).CS.SH$. Die xanthogensauren Salze entstehen leicht durch Addition von CS_2 an Metallalkoholate. Schon bei Anwendung alkoholischer Kalilauge tritt Addition von CS_2 ein, und man erhält das Kaliumsalz $(OC_2H_5).CS_2K$. Wegen der Eigenschaft dieses Salzes, in Kupferlösungen einen gelben Niederschlag hervorzubringen, hat die Säure ihren Namen erhalten. Aus den Salzen scheiden Mineralsäuren die freien Xanthogensäuren aus, die obwohl unbeständig, doch im freien Zustande existiren.

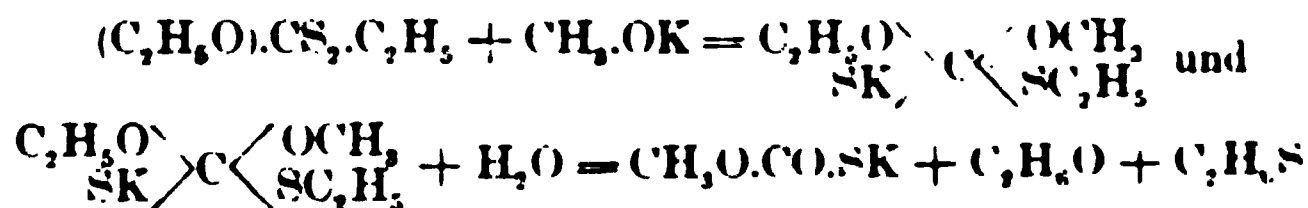
Durch Behandeln der Xanthogenate mit Alkyljodüren erhält man die Ester dieser Säuren. Die Ester sind unzersetzt flüchtige Flüssigkeiten, welche durch Ammoniak in Mercaptan und Thiocarbaminsäureester (Xanthogenamide) gespalten werden (SALOMON, *J. pr.* [2] 8, 120). $OR.CS.SR_1 + NH_3 = OR.CS.NH_2 + R_1.SH$. Alkalialkoholate ergeben aus Xanthogensäureestern Monothiokohlensäureester, neben Mercaptan, und es entsteht dabei jedesmal ein Derivat desjenigen Alkohols, der in der Form von Alkalialkoholat benutzt wurde (SALOMON, *J. pr.* [2] 8, 121).



Die Reaktion erklärt sich in der Weise, dass zunächst eine Spaltung des Xanthogenates in Alkohol, Mercaptan und COS eintritt, und dass hierauf das Kohlenoxysulfid mit dem Alkalialkoholat in Verbindung tritt (SALOMON, *B.* 8, 1507):



ALLACH (*B.* 13, 530) erklärt den Vorgang in anderer Weise:



ALLACH und GRETE (*B.* 8, 955) empfehlen Alkalixanthogenate (anstatt K_2CS_2) als Mittel zur Vernichtung der Phylloxera.

Methylxanthogensäure $(CH_3O).CS_2H$. Das Kaliumsalz $(CH_3O).CS_2K$ entsteht durch Zusammenbringen von CS_2 mit einer Lösung von Aetzkali in Holzgeist. — Spec. Gew. = 1,6878 bei 15,2° (CLARKE, *B.* 11, 1505).

Methylester $(CH_3O).CS_2.CH_3$. *Bildung.* Aus dem Kaliumsalz und Jodmethyl (SALOMON, *J. pr.* [2] 8, 117). — Siedep.: 167—168°. Spec. Gew. = 1,176 bei 18°.

Methyldioxysulfocarbonat $(CH_3O).CS_2S$. *Bildung.* Aus methylxanthogensaurem Kalium und Jod (DESAINS, *J.* 1847 48, 674). — Oel.

Aethylester $(CH_3O).CS_2.C_2H_5$. *Bildung.* Aus dem Salz $(CH_3O).CS_2K$ und Jodäthyl (SALOMON, *J. pr.* [2] 8, 115). — Siedep.: 184°. Spec. Gew. = 1,12 bei 18°. Zersetzt mit alkoholischem Ammoniak in das Xanthogenamid $(CH_3O).CS.NH_2$ und Mercaptan $C_2H_5(SH)$.

Aethylxanthogensäure $(C_2H_5O).CS_2H$. Die freie Säure wird durch Zerlegen des Kaliumsalzes mit verd. H_2SO_4 bei 0°, gewonnen (ZEISE, *Berz. Jahresh.* 3, 83; 16). Sie bildet ein farbloses, durchsichtiges Oel. Schwerer als Wasser und darin kaum löslich. Zerfällt schon bei 24° in Alkohol und CS_2 .

Salze: ZEISE; COUERBE, *Berz. Jahresb.*, 17, 332; HLASIWETZ, *A.* 122, 87; *J.* 1877, 675. Trockne Destillation der Xanthogenate: FLEISCHER, HANKO, *B.* 1

$\text{NH}_4\text{C}_2\text{H}_5\text{S}_2\text{O}$. Krystallisirt beim freiwilligen Verdunsten der wässrigen Lösung in ähnlichen Krystallen (DEBUS, *A.* 72, 9). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. *Darstellung.* Aus Natriumalkoholat und überschüssigem Schwefelkohlenstoff (HLASIW KÄ. *Darstellung.* Man versetzt eine gesättigte Lösung von Aetzkali in absolutem mit überschüssigem CS_2 , filtrirt die ausgeschiedenen Krystalle ab, wäscht sie mit Aether ab und trocknet sie über Schwefelsäure (SACC, *A.* 51, 346). — Farblose oder gelblich glänzende Nadeln. Spec. Gew. = 1,5576 bei $21,5^\circ$ (CLARKE, *B.* 11, 1505). Sehr leicht in Wasser; löslich in 5—6 Thln. absol. Alkohol, kaum löslich in Aether. Das trockne Salz entwickelt bei der Destillation COS , CS_2 , $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}$ und $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}_2$. Das wasserhaltige Salz hierbei CS_2 , Alkohol, Mercaptan, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}_2$, CO_2 und H_2S . — Die wässrige des Salzes entwickelt beim Kochen CS_2 , H_2S , Alkohol.

$\text{Ba}\bar{\text{A}}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. *Darstellung.* Aus BaO , Alkohol und CS_2 . — Krystalle. Sehr un (Z.). — $\text{Zn}\bar{\text{A}}_2$. Körniger Niederschlag. Wenig löslich in Wasser, leichter in Alkohol (Z.); leicht in NH_3 (Ph.). — $\text{Hg}\bar{\text{A}}_2$. Wird, bei Gegenwart von CS_2 , als schuppig-krystallinischer Niederschlag erhalten (H.). — $\text{Sn}\bar{\text{A}}_2$. Kleine gelbe, trikline Krystalle (H.). Ein Zinnxanthogenat existirt nicht (H.). — $\text{Pb}\bar{\text{A}}_2$. Gelbe Nadeln. Unlöslich in kaltem Wasser, Alkohol oder Aether. Ziemlich löslich in heißem Alkohol (Z.; COUERBE; LIEBIG, PELOUZE, *A.* 19, 260; DEBUS, *A.* 72, 2). Giebt bei der trocknen Destillation: COS , CS_2 , $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}$ und $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}_2$ (F., *As* $(\text{C}_2\text{H}_5\text{S}_2\text{O})_3$. *Bildung.* Aus AsCl_3 , Natriumxanthogenat und viel CS_2 (HLASIWETZ). — *As* $(\text{C}_2\text{H}_5\text{S}_2\text{O})_3$. monokline Tafeln. Sehr leicht löslich in CS_2 . — *Sb* $(\text{C}_2\text{H}_5\text{S}_2\text{O})_3$. Citronengelbe, trikline Krystalle (H.). — *Bi* $(\text{C}_2\text{H}_5\text{S}_2\text{O})_3$. Goldgelbe Blättchen und Tafeln (H.). — *Cr* $\bar{\text{A}}_2$. Dunkelgelbe Krystalle (aus CS_2). (H.). — *Fe* $\bar{\text{A}}_2$. Braunschwarze, monokline Krystalle (aus CS_2). — *Co* $\bar{\text{A}}_2$. Schwarze Krystalle (H.). Unlöslich in NH_3 (PHIPSON). — *Ni* $\bar{\text{A}}_2$. Schwarze, monokline Krystalle (aus CS_2). Löslich in Aether. Die Lösung in CS_2 ist intensiv grüngelb (H.). Löslich in NH_3 (PHIPSON). — *Cu* $(\text{C}_2\text{H}_5\text{S}_2\text{O})_2$. Xanthogensaure Alkalien geben mit Kupferoxydlösung einen schwarzbraunen Niederschlag (von Oxydsalz?), der rasch in den flockigen Niederschlag des Oxydsalzes übergeht (Z.). — Unlöslich in Wasser und Aether, löslich in CS_2 (PHIPSON).

Methylester $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCS}_2\text{CH}_3$. *Bildung.* Aus xanthogensaurem Kalium und Methyl (SALOMON, *J. pr.* [2] 8, 116) oder methylschwefelsaurem Kalium (CHAMBERLAND, *J.* 1850, 470; 1851, 513). — Siedet ganz wie der isomere Ester $(\text{CH}_3\text{OCS}_2\text{C}_2\text{H}_5)$ bei 100° (S.). Spec. Gew. = 1,129 bei 18° (S.). Zerfällt mit alkoholischem Ammoniak in Xanthogenamid $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCS.NH}_2$ und Methylmercaptan $\text{CH}_3(\text{SH})$. Mit Kaliumalkoholat oder Methylmercaptan und $\text{C}_2\text{H}_5\text{O.COSK}$.

Aethylester $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}).\text{CS}_2.\text{C}_2\text{H}_5$. *Bildung.* Bei der Destillation von Aethylsulfocarbonat $(\text{C}_2\text{H}_5\text{OCS.S})_2$ (ZEISE); aus xanthogensaurem Alkali und Chloräthyl (CHAMBERLAND, *A.* 75, 125) oder besser Bromäthyl (SALOMON, *J. pr.* [2] 6, 445). — Siedep.: 200° (S.). Spec. Gew. = 1,085 bei 19° (S.). Riecht nach Knoblauch. Zerfällt mit alkoholischem Ammoniak in Xanthogenamid $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCS.NH}_2$ und Mercaptan. Beim Erhitzen mit wässrigem Ammoniak auf $120\text{--}140^\circ$ entstehen Alkohol, Mercaptan und Rhodanammonium. $\text{CS}_2.\text{C}_2\text{H}_5 + 2\text{NH}_3 = \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_5(\text{SH}) + \text{NH}_4\text{CNS}$ (SALOMON). — Alkoholische Kali bewirkt Zerlegung in Mercaptan und das Salz $\text{C}_2\text{H}_5\text{O.CO.SK}$. — Mit alkoholischem Kaliumsulfhydrat werden Mercaptan und xanthogensaures Salz gebildet. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCS} + \text{KHS} = (\text{C}_2\text{H}_5\text{O}).\text{CS}_2\text{K} + \text{C}_2\text{H}_5(\text{SH})$ (DEBUS). — Beim Erhitzen mit Wasser in der Dampfbadtemperatur auf 160° entstehen CO_2 , H_2S , Alkohol und Mercaptan. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCS}_2.\text{C}_2\text{H}_5 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{S} + \text{C}_2\text{H}_5(\text{OH}) + \text{C}_2\text{H}_5(\text{SH})$ (SCHMITT, GLUTZ, *B.* 1, 168).

Aethylenester $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{S}_4\text{O}_2 = (\text{C}_2\text{H}_5\text{OCS}_2)_2.\text{C}_2\text{H}_4$. *Bildung.* Aus xanthogensaurem Kalium, Aethylenbromid und Alkohol (WELDE, *J. pr.* [2] 15, 55). — Lange Nadeln, rhombische Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 42° . Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Zerfällt mit alkoholischem Kali in Xanthogenamid $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCS.NH}_2$ und Thioglykol $\text{C}_2\text{H}_4(\text{SH})_2$. Wird von alkoholischem Kali in Xanthogensäure und Aethylenoxyd (?) gespalten. $(\text{C}_2\text{H}_5\text{OCS}_2)_2.\text{C}_2\text{H}_4 + 2\text{KOH} = 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OCS}_2\text{K} + \text{C}_2\text{H}_4\text{O} + \text{H}_2\text{O}$

Xanthogenessigsäurediäthylester $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{S}_2\text{O}_3 = (\text{C}_2\text{H}_5\text{O}).\text{CS}_2(\text{CH}_3.\text{CO}_2.\text{C}_2\text{H}_5)_2$. *Darstellung.* Aus Kaliumxanthogenat und Chloressigsäurediäthylester (CECH, STEINER, *B.* 1, 168). — Gelbes, übelriechendes Öl. Siedet nur im luftverdünnten Raume unzersetzt. Schmelzp.: 55° . Unlöslich in Wasser, löslich in Aether, sehr leicht löslich in Alkohol.

Disulfodicarbothionsäurediäthylester $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{S}_3\text{O}_2 = \text{S}(\text{CS.OC}_2\text{H}_5)_2$. *Darstellung.* Man übergießt (3 Thle.) in absol. Alkohol vertheiltes Kaliumxanthogenat allmählich mit 12 Thln. Chlorameisensäurediäthylester (WELDE, *J. pr.* [2] 15, 45). $3(\text{C}_2\text{H}_5\text{OCS}_2\text{K}) + 2\text{ClCO}_2.\text{C}_2\text{H}_5 = \text{S}(\text{CS.OC}_2\text{H}_5)_2 + 2\text{KCl} + \text{C}_2\text{H}_5\text{O.CO}_2\text{K}$. — Goldgelbe Nadeln oder hexagonale Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 55° . Unlöslich in Wasser, löslich in Aether, sehr leicht löslich in Alkohol.

sol. Alkohol. Zerfällt mit alkoholischem Ammoniak in Xanthogenamid und Schwefelammonium. $2(\text{C}_2\text{H}_5\text{O.CS}_2\text{H})_2 + 4\text{NH}_3 = 2(\text{C}_2\text{H}_5\text{O.CS.NH}_2) + (\text{NH}_4)_2\text{S}$. — Beim Behandeln mit alkoholischem Kali entstehen das Salz $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}).\text{COSK}$ und Kaliumxanthogenat. $\text{S}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2 + 2\text{KOH} = (\text{C}_2\text{H}_5\text{O}).\text{CS}_2\text{K} + (\text{C}_2\text{H}_5\text{O}).\text{COSK} + \text{H}_2\text{O}$.

Aethyldioxysulfocarbonat $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{S}_4\text{O}_2 = \frac{(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}).\text{CS}_2\text{S}}{(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}).\text{CS}_2\text{S}}$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Jod auf xanthogensaures Kalium (DESAINS, J. 1847 48, 690) oder auf xanthogensaures Blei (DEBTS, A. 72, 4). — Tafelförmige Prismen. Schmelzp.: 28° (D.). Sehr leicht löslich in absolutem Alkohol und Aether, nicht in Wasser. Zerfällt bei der Destillation in Xanthogensäureester, Thiokohlensäureester, CO, CS_2 und freien Schwefel. $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{S}_2 = \text{C}_2\text{H}_5\text{O.CS}_2\text{C}_2\text{H}_5 + \text{CS}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2 + \text{CO} + \text{CS}_2 + \text{S}_2$. — Mit alkoholischem Ammoniak entstehen xanthogensaures Ammoniak und Xanthogenamid. $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}).\text{CS}_2 + 2\text{NH}_3 = (\text{C}_2\text{H}_5\text{O}).\text{CS}_2\text{NH}_2 + \text{S} + (\text{C}_2\text{H}_5\text{O}).\text{CS.NH}_2$. — Alkoholisches Kali erzeugt xanthogensaures Kali, CO, und Schwefel. $2(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}).\text{CS}_2 + 3\text{KOH} = 3(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}).\text{CS}_2\text{K} + \text{C}_2\text{H}_5(\text{OH}) + \text{CO}_2 + \text{S}_2$ (DEBTS, A. 75, 122). — Mit alkoholischem Kaliumsulfhydrat entweicht H_2S , es fällt Schwefel nieder und gelöst bleibt Kaliumxanthogenat (DEBTS). $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}).\text{CS}_2 + 2\text{KHS} = (\text{C}_2\text{H}_5\text{O}).\text{CS}_2\text{K} + \text{H}_2\text{S} + \text{S}$. — Anilin erzeugt Phenylthiourethan und Thiocarbanilid. $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}).\text{CS}_2 + 3\text{C}_6\text{H}_5(\text{NH}_2) = \text{NH}(\text{C}_6\text{H}_5).\text{CS}.\text{OC}_2\text{H}_5 + \text{CS}(\text{NH.C}_6\text{H}_5)_2 + \text{C}_2\text{H}_5(\text{OH}) + \text{H}_2\text{S}$ (OFMANN, B. 3, 773).

Isobutylxanthogensäure $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{S}_2\text{O} = (\text{CH}_3)_2\text{CH.CH}_2\text{O.CS}_2\text{H}$ (MYLITS, B. 5, 974). — $(\text{C}_4\text{H}_9\text{O.CS}_2)$. *Bildung.* Aus $\text{C}_4\text{H}_9\text{ONa}$ und CS_2 . — Gelblichweiße Nadeln. Außerordentlich löslich in Wasser, Alkohol und Aetheralkohol. — $\text{K.C}_4\text{H}_9\text{S}_2\text{O}$. Gelblichweiße Nadeln in Alkohol). Spec. Gew. = 1,3713 bei 15° (CLARK, B. 11, 1505).

Aethylester $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{S}_2\text{O} = (\text{C}_4\text{H}_9\text{O}).\text{CS}_2\text{C}_2\text{H}_5$. *Darstellung.* Aus Isobutylxanthogenem Kalium und Jodäthyl. — Unangenehm riechendes, gelbes Oel. Siedep.: $227-228^\circ$. Spec. Gew. = 1,003 bei 17° .

Isobutylester $(\text{C}_4\text{H}_9\text{O}).\text{CS}_2(\text{C}_4\text{H}_9)$. Siedep.: $247-250^\circ$. Spec. Gew. = 1,009 bei 12° .

Isoamylester $(\text{C}_4\text{H}_9\text{O}).\text{CS}_2(\text{C}_5\text{H}_{11})$. Siedet nicht unzersetzt bei $265-270^\circ$.

Isobutyldioxysulfocarbonat $(\text{C}_4\text{H}_9\text{O.CS}_2)_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von Chlor in eine wässrige Lösung von Kaliumisobutylxanthogenat (MYLITS). — Schweres, gelbes Oel. Erstarrt nicht bei -10° . Zerfällt mit alkoholischem Ammoniak in Isobutylxanthogenamid $\text{C}_4\text{H}_9\text{O.CS.NH}_2$, isobutylxanthogensaures Ammoniak und Schwefel.

Isoamylxanthogensäure $(\text{CH}_3)_2\text{CH.CH}_2\text{CH}_2\text{O.CS}_2\text{H}$. *Darstellung.* Man erhält das Kaliumsalz $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O.CS}_2\text{K}$ aus Fuselöl, Aetzkali und CS_2 (BALARD, A. 52, 313). — Es bildet orangefarbene Krystalle und scheidet auf Zusatz von verdünnter Salzsäure die freie Isoamylxanthogensäure als farblose, übelriechende Flüssigkeit ab (ERDMANN, A. 52, 318).

Das Ammoniumsalz krystallisiert in farblosen Prismen. — Das Bleisalz $(\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O.CS}_2)_2\text{Pb}$ bildet glänzende Blättchen (JOHNSON, A. 84, 340). — Das Kaliumsalz giebt mit Kupfersalzen einen citronengelben, flockigen Niederschlag.

Der **Methylester** $(\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O.CS}_2\text{CH}_3)$ und der **Aethylester** $(\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O.CS}_2\text{C}_2\text{H}_5)$ werden durch Destillation des Kaliumsalzes mit $\text{CH}_3\text{SO}_4\text{K}$ (resp. $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_4\text{K}$) erhalten (JOHNSON); der **Isoamylester** durch Destillation von Isoamyldioxysulfocarbonat.

Isoamyldioxysulfocarbonat $(\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O.CS}_2)_2$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Jod auf Kaliumisoamylxanthogenat (DESAINS, A. 64, 327; JOHNSON, A. 84, 336). — Schweres Oel. Giebt bei der Destillation isoamylxanthogensaures Isoamyl $(\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}).\text{CS}_2\text{H}$ (D.). — Zerfällt mit alkoholischem Ammoniak in Isoamylxanthogenamid $(\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}).\text{CS.NH}_2$ und isoamylxanthogensaures Ammoniak. $(\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}).\text{CS}_2 + 2\text{NH}_3 = (\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}).\text{CS.NH}_2 + (\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}).\text{CS}_2\text{NH}_2 + \text{S}$.

Cetyl xanthogensaures Kalium $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{O.CS}_2\text{K}$. *Bildung.* Aus Cetylalkohol $\text{C}_{16}\text{H}_{33}(\text{OH})$, CS_2 und KOH (PREVOSTAYE, DESAINS, A. 44, 319). — Krystalle wenig löslich in kaltem Alkohol. Auf Zusatz von Salzsäure wird sofort Cetylalkohol abgeschieden.

b) **Diokohlensäureester** $\text{CO}(\text{SR})_2$. Diese Ester entstehen beim Erwärmen von Alkylrhodaniden mit conc. H_2SO_4 (SCHMITT, GLUTZ, B. 1, 166). $2\text{CN.SC}_2\text{H}_5 + \text{O} = \text{CO}(\text{SC}_2\text{H}_5)_2 + \text{CO}_2 + 2\text{NH}_3$. — Bei der Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf Thioamercaptide (SALOMON, J. pr. [2] 7, 255). $\text{COCl}_2 + 2\text{C}_2\text{H}_5\text{SNa} = \text{CO}(\text{SC}_2\text{H}_5)_2 + 2\text{NaCl}$.

Die Dithiokohlensäureester sind unzersetzt siedende, knoblauchartig riechende Flüssigkeiten, unlöslich in Wasser. Von den isomeren Xanthogensäureestern unterscheiden sie sich durch ihr Verhalten gegen alkoholisches Ammoniak, wobei sie in Mercaptane und Kohlenstoff zerfallen. $\text{CO}(\text{SC}_2\text{H}_5)_2 + 2\text{NH}_3 = 2\text{C}_2\text{H}_5(\text{SH}) + \text{CO}(\text{NH}_2)_2$. Von alkoholischer

Kalilauge werden sie in CO_2 und Mercaptane zerlegt: $\text{CO}(\text{SC}_2\text{H}_5)_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + 2\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$. Beim Erhitzen mit Wasser im Rohr auf 160° werden CO_2 und Mercaptane, ab Schwefelwasserstoff gebildet.

Methylester $\text{CO}(\text{SCH}_3)_2$. Siedep.: 169° (SCHMITT, GLUTZ).

Aethylester $\text{CO}(\text{SC}_2\text{H}_5)_2$. Siedep.: $196\text{--}197^\circ$. Spec. Gew. = 1,084 bei 23° (S).

Isoamylester $\text{CO}(\text{SC}_3\text{H}_{11})_2$. Siedep.: 281° (SCHM., G.).

Aethylenester $\text{COS}_2\text{C}_2\text{H}_4$. *Bildung.* Entsteht bei der Einwirkung mäßig Salpetersäure auf Perthiokohlensäureäthylenester $\text{CS}_2\text{C}_2\text{H}_4$ in der Kälte (HUSEMANN 126, 269). — Zolllänge, sehr dünne, orthorhombische Tafeln. Schmelzp.: 31° . K Wasserstoffstrome destillirt werden. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, CHCl_3 . Wird von conc. Salpetersäure in Disulfoätholsäure $\text{C}_2\text{H}_4(\text{SO}_3\text{H})_2$ übergeführt.

6. Monothiokohlensäure CH_2SO_2 . Wie von Dithiokohlensäure, so leiten sich von der Monothiokohlensäure 2 Reihen von Estern ab:



Aethersaure Salze $\text{CSO}_2\text{R.Me}$ existiren aber nur von der zweiten Säure OR.CO.SR .

1. Symmetrische Thiokohlensäure $\text{CS}(\text{OR})_2$.

Diäthylester $\text{CS}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$. *Bildung.* Entsteht, neben xanthogensaurem bei der Destillation von Aethyldioxysulfocarbonat. $2(\text{C}_2\text{H}_5\text{O.CO.S})_2 = \text{CS}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2 + (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{CS}_2 + \text{CO} + \text{CS}_2 + \text{S}_8$ (DEBUS, A. 75, 136). — Aus Chlorschwefelstoff CSCl_2 und Kaliumalkoholat (SALOMON, J. pr. [2] 6, 441). — Angenehm äth riechende Flüssigkeit. Siedep.: $161\text{--}162^\circ$; spec. Gew. = 1,032 bei 1° (D.). Unlös in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Zerfällt mit alkoholischem Ammoniak in der Kälte, in Rhodan ammonium und Alkohol. $\text{CS}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2 + 2\text{NH}_3 = \text{NH}_4\text{CNS} + 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (SALOMON). — Mit alkoholischem Kali entstehen Weingeist und thiokohlensäure $\text{CS}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{COS} + 2\text{C}_2\text{H}_5(\text{OH})$ und $\text{COS} + \text{C}_2\text{H}_5(\text{OH}) + \text{KOH} = (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{COSK} + \text{H}_2\text{O}$ (D.). — Alkoholisches Kaliumsulfhydrat bewirkt Spaltung in Mercaptane $\text{CS}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2 + \text{KHS} = \text{C}_2\text{H}_5(\text{SH}) + (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{COSK}$ (D.).

Dicarbothionsäure $\text{S}(\text{CO}_2\text{H})_2$. Aethylester $\text{S}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$. *Bildung.* Aus Ameisenester $\text{ClCO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ und alkoholischem Schwefelnatrium (V. MEYER, B. 2, 2). Eigenthümlich riechendes Oel. Siedet nicht ganz unzersetzt bei 180° . Zerfällt in Barytwasser oder alkoholische Kalilösung in Schwefeläthyl und kohlensaures S $\text{S}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2 = (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S} + 2\text{CO}_2$. — Eine analoge Sauerstoffverbindung $\text{O}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$ existirt nicht. Wenigstens entsteht eine solche nicht bei der Wechselwirkung von oxyd und Chlorameisenester. Aethylkohlensaures Natrium und Chlorameisenester nach der Gleichung: $\text{ClCO}_2\text{C}_2\text{H}_5 + \text{C}_2\text{H}_5\text{O.CO}_2\text{Na} = \text{CO}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2 + \text{NaCl} + \text{CO}_2$ (B. 9, 847).

2. Unsymmetrische Thiokohlensäure RO.CO.SR . Die Ester dieser Säure stehen bei der Einwirkung von Chlorameisenester auf Natriummercaptide: $\text{ClCO}_2\text{C}_2\text{H}_5\text{SNa} = \text{C}_2\text{H}_5\text{O.CO.SC}_2\text{H}_5 + \text{NaCl}$. Sie zerfallen bei der Einwirkung von alkoholischem Ammoniak in Mercaptane und Carbaminsäureester: $\text{C}_2\text{H}_5\text{O.CO.SC}_2\text{H}_5 + \text{NH}_3 = \text{C}_2\text{H}_5\text{SH} + \text{C}_2\text{H}_5\text{O.CO.NH}_2$. Von alkoholischem Kali werden sie in Mercaptane, Alkohol und CO_2 gespalten: $\text{C}_2\text{H}_5\text{O.CO.SC}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_2\text{H}_5(\text{OH}) + \text{C}_2\text{H}_5(\text{SH}) + \text{CO}_2$. Es existiren Salze der alkylierten Thiocarbonsäuren RO.CO.SMe . Dieselben entstehen beim Einleiten von COS in Gemische von Alkoholen und Aetzkali: $\text{COS} + \text{KOH} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = \text{C}_2\text{H}_5\text{O.COSK} + \text{H}_2\text{O}$. Sie entstehen ebenfalls bei der Einwirkung von Kaliumalkoholat auf xanthogensaure Ester (s. S. 729). — Die freien Alkylthiokohlensäuren RO.CO.SH existiren nicht. Beim Versetzen der Salze mit einer Mineralsäure wird sofort Kaliumsulfid gebildet. $\text{C}_2\text{H}_5\text{O.CO.SH} = \text{COS} + \text{C}_2\text{H}_5(\text{OH})$. Aehnlich wie aus den Salzen der Xanthogensäure (oder unterschwefligen Säure) entsteht auch bei der Einwirkung von Jod auf die Salze der Thiokohlensäure ein Condensationsprodukt. $2\text{C}_2\text{H}_5\text{O.CO.SK} + \text{J}_2 = 2\text{KJ} + (\text{C}_2\text{H}_5\text{O.COS})_2$.

Aethylthiokohlensäure $\text{C}_2\text{H}_5\text{O.COSH}$. *Bildung.* Das Kaliumsalz entsteht beim Vermischen von xanthogensaurem Aethylester oder von symmetrischem Thiokohlensäureester $\text{CS}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ mit alkoholischem Kali (DEBUS, A. 75, 130); beim Einleiten von CO_2 in Kaliummercaptid (CHANCEL, J. 1851, 513); beim Einleiten von COS in alkoholische Kalilauge (BENDER, A. 148, 137). — *Darstellung.* Man leitet COS in sehr kalt gehaltene, concentrirte, alkoholische Kalilösung und krystallisirt das gefällte Salz aus $50\text{--}60^\circ$ warmem Ammoniak (BENDER). — Lange, dünne Nadeln oder Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, nicht in Aether. Das trockne Salz zerfällt bei 170° in Schwefeläthyl, COS und Kaliumcarbonat $2\text{C}_2\text{H}_5\text{O.CO.SK} = (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S} + \text{COS} + \text{K}_2\text{CO}_3$. Beim Kochen des Salzes mit Wasser

stige Zerlegung in Alkohol, H_2S u. s. w. ein: $2C_2H_5CO_2SK + 2H_2O = H_2S + K_2CO_3 + 2C_2H_5(OH) + COS$. Auch beim Kochen des Salzes mit Alkohol tritt COS auf (BENDER).
 $(C_2H_5O.COS)_2Zn$. Ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol (DEBUS). — $(C_2H_5O.COS)_2Pb$. krystallinischer, pulveriger Niederschlag. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol (D.).
 Kupfervitriol erzeugt in der Lösung des Kaliumsalzes anfangs einen weißen (milchigen) Niederschlag, der bald gelb und harzig wird. Aether entzieht dem gelben Niederschlage ein Oel $C_2H_5O.COS_2$ und hinterlässt das Salz $3(C_2H_5CO_2S)_2Cu + Cu_2S$ als gelbes, unkrystallinisches Pulver. Das Salz ist unlöslich in Wasser, aber ziemlich leicht löslich in Alkohol (DEBUS). — H_2CO_3SAg . Pflasterähnliche Masse, unlöslich in Wasser, sehr leicht zersetzbar (DEBUS).
 Verhalten des Kaliumsalzes gegen $HgCl_2$: SALOMON, *J. pr.* [2] 5, 477.

Aethylester $C_2H_5O.CO_2SC_2H_5$. *Bildung.* Aus Chlorameisenester und Natriummercaptid: — aus dem Kaliumsalz $C_2H_5O.CO_2SK$ mit Bromäthyl und Alkohol (SALOMON, *pr.* [2] 6, 438). — Eigenthümlich riechende Flüssigkeit. Siedep.: 156° . Spec. Gew. = 0,9285 bei 18° . Zerfällt beim Erhitzen mit Wasser, im Rohr auf 160° , in Mercaptan, CO_2 und Alkohol. $C_2H_5O.CO_2SC_2H_5 + H_2O = C_2H_5(SH) + CO_2 + C_2H_5(OH)$.

Isobutylester $C_2H_5O.CO_2SC_4H_9$. *Bildung.* Aus Chlorameisenester und Natriumisobutylmercaptan (MYLUS, *B.* 6, 313). — Siedep.: $190-193^\circ$. Spec. Gew. = 0,9038 bei 18° . Zerfällt mit alkoholischem Ammoniak in Isobutylmercaptan und Urethan $C_2H_5O.ONH_2$. Zerfällt mit alkoholischem Kali oder mit alkoholischem Kaliumsulfhydrat in Isobutylmercaptan, CO_2 und Alkohol. $C_2H_5O.CO_2SC_4H_9 + 2KHS + 2H_2O = C_4H_9SH + C_2H_5(OH) + K_2CO_3 + 2H_2S$.

Aethylenester $C_2H_4S_2O_4 = (C_2H_5O.CO_2S)_2C_2H_4$. *Bildung.* Beim Erwärmen des Salzes $C_2H_5O.CO_2SK$ mit Aethylenbromid und absolutem Alkohol (WELDE, *J. pr.* [2] 15, 1). — Dickes, hellgelbes Oel von unangenehmem Geruche. Nicht unzersetzt flüchtig. Löslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Zerfällt mit alkoholischem Ammoniak in der Kälte, in Thioglykol $C_2H_4(SH)_2$ und Urethan $C_2H_5O.CONH_2$. Alkoholisches Kali erzeugt, ebenfalls in der Kälte, äthylkohlen-saures Salz und Thioglykol. $(C_2H_5O.CO_2S)_2C_2H_4 + 2KOH = 2C_2H_5O.CO_2K + C_2H_4(SH)_2$.

Aethylcarbonsulfid $C_2H_5S_2O_4 = (C_2H_5O.CO_2S)_2CO(C_2H_5)$. *Bildung.* Beim Eintragen von Jod in eine alkoholische Lösung des Thiosalzes $C_2H_5O.CO_2SK$ (DEBUS, *J.* 5, 142). — Farblose Flüssigkeit, schwerer als Wasser und darin unlöslich. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Nicht destillirbar. Zerfällt mit alkoholischem Kali in Thiosalz $C_2H_5O.CO_2SK$, Schwefelkalium und Schwefel. Leitet man NH_3 in die ätherische Lösung des Körpers, so scheidet sich Schwefel aus, und beim Eindampfen der ätherischen Lösung krystallisirt Allophansäureester $NH_2.CO.NH.CO_2C_2H_5$, gelöst bleibt Aethylsulfid. $2C_2H_5O.CO_2S + 2NH_3 = 2C_2H_5N_3O_2.C_2H_5 + (C_2H_5)_2S + 2H_2O + H_2S + S$ (DEBUS, *L.* 82, 255).

Isobutylthiokohlensäure $C_4H_9O.COSH$. Der Aethylester $C_2H_5O.CO_2SC_4H_9$ zerfällt in Isobutylthiokohlensäure entsteht aus Chlorameisensäureisobutylester und Natriummercaptid (MYLUS, *B.* 6, 312). — Flüssig. Riecht nach Mercaptan und Kohlensäureester. Siedep.: $190-195^\circ$; Spec. Gew. = 0,9039 bei 10° . Zerfällt mit alkoholischem Ammoniak in Mercaptan und Isobutylurethan $C_4H_9O.CO.NH_2$. — Beim Erwärmen mit alkoholischem Kali werden Mercaptan $C_4H_9(SH)$, CO_2 und Isobutylalkohol gebildet.

Schwefelkohlenstoffderivate des Acetessigäthers: $C_2H_5O.CO(CS)(CO_2C_2H_5)$. — $H_2O.C(CS_2H)(CS_2OC_2H_5).CO_2C_2H_5$ — s. S. 446.

7. Chlorschwefelkohlenstoff (Thiocarbonylchlorid) $CSCl_2$. *Bildung.* Entsteht in sehr kleiner Menge bei längerer Einwirkung von Chlor auf CS_2 oder beim Durchleiten eines Gemenges von CCl_4 und H_2S durch eine glühende Röhre (KOLBE, *J.* 15, 43). Besser lässt es sich darstellen durch Eintragen von staubförmigem Silber in Perchloräthylmercaptan: $CCl_4S + Ag_2 = CCl_4S + 2AgCl$ (RATHKE, *J.* 167, 204). Schwefel und Chlorkohlenstoff CCl_4 wirken bei 130° leicht aufeinander ein. $CCl_4 + S = CCl_4S + 2SCl_2$ (STAVRON, *Z.* 1871, 418). (Ist bis jetzt nicht völlig frei von Chlorkohlenstoff oder Chlorschwefel erhalten worden.) — Rothe, erstickend riechende Flüssigkeit. Siedep.: $71-74^\circ$. Nicht an der Luft. Geht beim Stehen am Lichte in eine krystallisirte, polymere Modification über. Zerfällt mit wässriger Kalilauge in Chlorid, Carbonat und Sulfid. $CSCl_2 + OH = 2KCl + K_2CO_3 + K_2S + 3H_2O$. Dieselbe Zersetzung erfolgt mit NH_3 , nur entsteht daneben noch Rhodanammonium. Neutrales Kaliumsulfid wirkt heftig ein: $CSCl_2 + 2K_2SO_4 + KHSO_4 = C(SO_4K)_2(SH) + 2KCl$. Chlorschwefelkohlenstoff ist überhaupt sehr reaktionsfähig: mit allen primären Alkoholbasen erzeugt er Senföle: $CSCl_2 + NH_2R = NR + 2HCl$.

Die polymere Modifikation $(\text{CSCl}_2)_x$ bildet grofse, farblose Krystalle von selb. Geruch. Schmelzp.: $112,5^\circ$. Hält sich an der Luft unverändert. Mit Wasser flüchtig. Geht beim Erhitzen im Rohr auf 180° in die ursprüngliche, flüssige Modifikation über.

Verbindung $\text{C}_2\text{Cl}_6\text{S}_3 = \text{S} \left(\text{C} \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \text{SCl} \end{smallmatrix} \right)_2$. *Bildung.* Entsteht, neben CCl_4 u

chlormethylmercaptan CCl_4S , beim Einleiten von trockenem Chlor in mit wenig ($1/2$) versetzten Schwefelkohlenstoff (RATHKE, A. 167, 209). — *Darstellung.* Man verfährt bei der Darstellung von Perchlormethylmercaptan (S. 141). Aus dem Rohprodukt Mercaptan durch Destillation abgeschieden. Sowie der Siedepunkt auf 175° gestiegen ist, bricht man die Destillation und schüttelt den Rückstand mit Kaliumsulfid (um beiges CCl_4S zu zerstören). Man bringt nun die Flüssigkeit im Kältegemisch zum Erstarren, trennt den flüssigen Antheil ab und krystallisirt den festen Körper aus Alkohol um. — Farblos glänzende, platte Prismen. Schmelzp.: $57,4^\circ$. Zersetzt sich bei der Destillation leicht löslich in Aether, CS_2 und in warmem Alkohol. Wird von K_2SO_4 nicht angegriffen.

Chlorsulfoform $\text{C}_2\text{Cl}_3\text{S}_3 = (\text{CCl})_2\text{S}_3$. *Bildung.* Beim Behandeln eines Gemisches von C_2Cl_6 , C_2Cl_4 und wenig C_2Cl_2 mit alkoholischem Kaliumsulfhydrat. Bei Abwesenheit von C_2Cl_2 entsteht der Körper nicht (HARTLEY, Z. 1867, 127). — Krystallisirt und sublimirt in feinen Nadeln. Schmilzt nicht unter 250° und sublimirt vor dem Schmelzen. Schwer löslich in Alkohol und Aether, leicht in CHCl_3 , CS_2 , CCl_4 . Beim Erhitzen mit mäßig starker Salpetersäure, im Rohr auf 120 – 130° , entstehen Schwefelsäure und Chlorschwefel ($\text{C}_2\text{Cl}_2\text{SO}_2$?).

8. Selenkohlenstoff CSe_2 . Selen verbindet sich nicht direkt mit Kohlenstoff, beim Ueberleiten von SeO_2 über glühende Kohlen wird kein Selenkohlenstoff gebildet. Sehr geringe Mengen dieses Körpers entstehen, wenn ein Gemenge von CCl_4 und Selen durch eine rothglühende Röhre geleitet wird (RATHKE, A. 152, 199). — Aeusserst scharf und unangenehm riechende Flüssigkeit von hellgrünlich-gelber Farbe.

Selenxanthogensaures Kalium $\text{C}_2\text{H}_5\text{O.CSe}_2\text{K}$ wird beim Vermischen des Selenkohlenstoffes mit einer Lösung von Aetzkali in absolutem Alkohol erhalten und krystallisirt in gelben Nadelchen und löst sich sehr leicht in Wasser und Alkohol. Es ist sehr leicht zersetzbar (RATHKE).

9. Carbaminsäure $\text{NH}_2\text{CO.OH}$. Nicht im freien Zustande bekannt. Carbaminsäure Salze finden sich im Serum des Hundes (DRECHSEL, J. pr. [2] 12, 423). Carbaminsäures Ammoniak bildet sich beim Zusammentreffen von Kohlensäure und Ammoniak in der Kälte, und zwar sowohl der trocknen als der feuchten Gase. Es verbindet 2 Vol. NH_3 mit 1 Vol. CO_2 (GAY-LUSSAC; DAVY; — ROSE, A. 30, 47). $2\text{NH}_3 + \text{CO}_2 = \text{NH}_2\text{CO}_2\text{NH}_4$. (Dieses Salz findet sich daher auch im käuflichen, festen Ammoniumcarbonat). Selbst beim Einleiten von NH_3 und CO_2 in Wasser entsteht carbaminsäures Salz (DIVERS, J. 1870, 269). Dasselbe Salz entsteht auch bei der Oxydation von Leucin und Tyrosin mit alkalischer Kaliumpermanganatlösung (DRECHSEL, J. pr. [2] 417; 16, 187, — vergl. HOFMEISTER, J. pr. [2] 14, 173). Natriumcyanamid geht beim Erhitzen mit wässrigem Alkohol zum Theil in carbaminsäures Natrium über. $\text{CN}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{NH}_2\text{CO}_2\text{Na} + \text{NH}_3$ (DRECHSEL, J. pr. [2] 11, 329). — Versetzt man carbaminsäures Salz mit einer Mineralsäure, so wird sofort CO_2 entwickelt. $\text{NH}_2\text{CO}_2\text{H} + \text{HCl} = \text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_2\text{CO}_2\text{H}$ und $\text{NH}_2\text{CO}_2\text{H} = \text{CO}_2 + \text{NH}_3$. Die carbaminsäuren Salze sind beständiger, doch zersetzen sie sich in wässriger Lösung schon in der Kälte, auch langsam, rasch in der Wärme, unter Bildung von NH_3 und kohlensaurem Salz. $\text{NH}_2\text{CO}_2\text{K} + \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_3 + \text{KHCO}_3$. Von den Carbonaten unterscheiden sie sich durch ihre Löslichkeit in Wasser. Carbaminsäure Alkalien geben in verdünnter Lösung mit CaCl_2 keinen Niederschlag. Die carbaminsäuren Alkalien zerfallen beim Glühen in NH_3 und Cyanate: $\text{NH}_2\text{CO}_2\text{K} = \text{CNOK} + \text{H}_2\text{O}$. Die Salze der Erden unterliegen einer partiellen Zerlegung, nur zersetzen sich die gebildeten Cyanate gleich weiter: $(\text{NH}_2\text{CO}_2)_2\text{Ba} = (\text{CN})_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ und $(\text{CNO})_2\text{Ca} = \text{CN.NCa} + \text{CO}_2$ (DRECHSEL, J. pr. [2] 16, 199). Weitaus beständiger als die Salze sind die Ester der Carbaminsäure.

Salze: DRECHSEL, J. pr. [2] 16, 180.

$\text{NH}_4(\text{CO}_2\text{NH}_2)$. *Darstellung.* Man leitet in abgekühlten, absoluten Alkohol trockene Kohlensäure- und Ammoniakgas, erhitzt die Krystalle mit dem Alkohol im Rohr auf 100° und presst sie dann ab (BASAROW, J. pr. [2] 1, 283). Darstellung nach DIVERS: J. 1870 — Blättchen. Löst sich unzersetzt und unter merklicher Abkühlung in $1\frac{1}{2}$ Thln. Wasser.

lösung hält bald kohlensaures Ammoniak. Löst sich in 2 Thln. conc. Ammoniak von 15° und man daraus durch Abkühlen krystallisirt erhalten werden (DIVERS). Zerfällt bei 59—60° vollständig in CO_2 und NH_3 . Dissociationsspannung: NAUMANN, A. 160, 1; HORSTMANN, A. 37, 48. Geht beim Erhitzen im Rohr auf 130—140° in Harnstoff $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ über. — $\text{Na}.\text{CH}_2.\text{NO}_2$. — $x\text{H}_2\text{O}$. *Bildung*. Beim Versetzen einer concentrirten Lösung des Ammoniaksalzes in Ammoniak mit Natriumalkoholat (DRECHSEL). — Prismen. Verliert über Schwefelsäure alles Krystallwasser. Leicht löslich in Wasser. Das wasserhaltige Salz hinterlässt beim Glühen Natriumcarbonat; das wasserfreie Salz hinterlässt Natriumcyanat. — $\text{K}.\text{CH}_2.\text{NO}_2$. Zerfließlich. — $\text{Ca}(\text{CH}_2.\text{NO}_2)_2 + \text{H}_2\text{O}$. *Darstellung*. Man leitet in starkes Ammoniak CO_2 ein und setzt Alkalmilch hinzu, so lange diese sich löst. Dann filtrirt man direkt in das gleiche Volumen auf abgekühlten absoluten Alkohols. Der Niederschlag wird mit einem Gemisch von absolutem Alkohol und starkem Ammoniak gewaschen (DRECHSEL). — Feines Krystallpulver. Löst sich klar in Wasser, die Lösung wird rasch trübe. Die Lösung des Salzes in Ammoniak ist um so beständiger, je concentrirter das Ammoniak ist. Zersetzt sich ziemlich rasch an der Luft. Wird von Säuren, selbst von Essigsäure, sofort unter Brausen zerlegt. Hinterlässt bei 100° ein Gemenge von CaCO_3 und unzersetztem Salz. $2(\text{CH}_2.\text{NO}_2)_2.\text{Ca} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + 2\text{NH}_3 + \text{N}_2.\text{H}_4.\text{Ca}.\text{C}_2\text{O}_4 = \text{CaCO}_3 + (\text{CH}_2.\text{NO}_2)_2.\text{Ca}$. Beim Glühen hinterbleibt Cyanamidcalcium CN.NCa . — Verhalten in carbaminsaurem Ammoniak gegen CaCl_2 : DIVERS, J. 1870, 270; DRECHSEL, J. pr. [2] 16, 39 und 183. — $\text{Sr}(\text{CH}_2.\text{NO}_2)_2$. Blättchen. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser; die Lösung zerfällt sich noch schneller als jene des Calciumsalzes. — $\text{Ba}(\text{CH}_2.\text{NO}_2)_2$. Aeusserst unbeständig. Wie es scheint, bildet das Baryumsalz mit BaCl_2 ein beständigeres Doppelsalz.

Carbaminsäureester entstehen bei der Einwirkung von Ammoniak auf Chlorameiseneester oder auf Kohlensäureester. $\text{ClCO}_2.\text{C}_2\text{H}_5 + 2\text{NH}_3 = \text{NH}_2.\text{CO}_2.\text{C}_2\text{H}_5 + \text{NH}_4\text{Cl}$; — $\text{O}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2 + \text{NH}_3 = \text{NH}_2.\text{CO}_2.\text{C}_2\text{H}_5 + \text{C}_2\text{H}_5.\text{OH}$. Sie bilden sich ferner beim Stehenlassen einer Lösung von Chlorcyan in Alkoholen: $2\text{C}_2\text{H}_5.\text{O} + \text{CNCl} = \text{C}_2\text{H}_5.\text{Cl} + \text{NH}_2.\text{CO}_2.\text{C}_2\text{H}_5$ und beim Einleiten von Cyansäure in Alkohol (neben Allophansäureester). $\text{CNOH} + \text{C}_2\text{H}_5.\text{OH} = \text{NH}_2.\text{CO}_2.\text{C}_2\text{H}_5$. — Harnstoff verbindet sich in höherer Temperatur mit Alkoholen zu Carbaminsäureestern. $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{C}_2\text{H}_5.\text{OH} = \text{NH}_2.\text{CO}_2.\text{C}_2\text{H}_5 + \text{NH}_3$. (Um das freie Ammoniak zu binden, wendet man besser salpetersauren Harnstoff an). Die Carbaminsäureester sind fest und unzersetzt flüchtig. Durch Erhitzen mit Ammoniak im Rohr zerfallen sie in Harnstoff und Alkohole. Der Wasserstoff der Amidogruppe kann in ihnen durch Alkohol- und Säureradikale vertreten werden. Derivate der ersteren Art entstehen durch Vereinigen von Isocyansäureäthern mit Alkoholen. $[\text{C}_2\text{H}_5.\text{N.CO} + \text{C}_2\text{H}_5.\text{OH} = \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5).\text{H.CO}_2.\text{C}_2\text{H}_5]$ oder durch Vermischen von Chlorameiseneester mit Alkoholbasen $[\text{Cl.CO}_2.\text{C}_2\text{H}_5 + \text{NH}_2(\text{CH}_2)_2 = \text{NH}(\text{CH}_2)_2.\text{CO}_2.\text{C}_2\text{H}_5 + \text{HCl}]$. Durch Behandeln der Carbaminsäureester mit Säurechloriden können Säureradikale eingeführt werden: $\text{H}_2.\text{CO}_2.\text{C}_2\text{H}_5 + \text{C}_2\text{H}_5.\text{O.Cl} = \text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5.\text{O}).\text{CO}_2.\text{C}_2\text{H}_5 + \text{HCl}$. — Gegen Aldehyde verhalten sich die Carbaminsäureester wie Alkoholbasen, d. h. sie verbinden sich mit Aldehyden direkt und unter Wasseraustritt. Namentlich bei Gegenwart von etwas starker Salzsäure erfolgt die Vereinigung rasch (BISCHOFF, B. 7, 608, 1078).

Methylester (Urethylan) $\text{C}_2\text{H}_5.\text{NO}_2 = \text{NH}_2.\text{CO}_2.\text{CH}_3$. *Bildung*. Aus CNCl und Holzgeist (ECHEVARRIA, A. 79, 110). — Längliche Tafeln. Schmelzp.: 52°; Siedep.: 177°. — 10 Thle. Wasser von 11° lösen 217 Thle., und 100 Thle. Alkohol lösen bei 15° 73 Thle.

Aethylester (Urethan) $\text{C}_4\text{H}_9.\text{NO}_2 = \text{NH}_2.\text{CO}_2.\text{C}_2\text{H}_5$. *Bildung*. Aus Chlorameiseneester und NH_3 (DUMAS, A. 10, 284); — aus Kohlensäureäthylester und Ammoniak (SAHOURS, A. 56, 266); — die Lösung von Chlorcyan in Alkohol hält nach einiger Zeit Kohlensäureester und Carbaminsäureester (WÜRTZ, J. 1851, 505); — beim Einleiten von Cyansäure in Alkohol (LIEBIG, WÖHLER, A. 58, 260). — Beim Erhitzen von salpetersaurem Harnstoff mit absolutem Alkohol auf 120—130° (BUNTE, A. 151, 181). — Blättchen. Schmelzp.: 47—50° (CREATH, B. 8, 384). Siedep.: 180° (WÜRTZ). Leicht löslich in Alkohol, sehr leicht in Wasser. Geht beim Erhitzen mit Ammoniak auf 180° in Harnstoff über.

Normalpropylester $\text{C}_4\text{H}_9.\text{NO}_2 = \text{NH}_2.\text{CO}_2.\text{C}_3\text{H}_7$. *Bildung*. Durch Erhitzen von Propylalkohol mit Harnstoff (SAHOURS, J. 1873, 748); aus Chlorameisensäurepropylester und NH_3 (ROEMER, B. 6, 1102). — Lange Prismen. Schmelzp.: 53°; Siedep.: 194—196° (C.). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, etwas weniger in Aether.

Isobutylester $\text{C}_5\text{H}_{11}.\text{NO}_2 = \text{NH}_2.\text{CO}_2.\text{C}_4\text{H}_9$. Schmelzp.: 55°; Siedep.: 206—207° (LYLUS, B. 5, 973). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether (HUMANN, B. 95, 372).

Isomylester $\text{C}_6\text{H}_{13}.\text{NO}_2 = \text{NH}_2.\text{CO}_2.\text{C}_5\text{H}_{11}$. *Bildung*. Aus Chlorameisensäureisomylester und wässrigem Ammoniak (MEDLOCK, A. 71, 106). — Nadeln. Schmelzp.: 60°; Siedep.: 220°. Löslich in Alkohol, Aether und siedendem Wasser.

Methylcarbaminsäureäthylester $C_4H_9NO_2 = NH(CH_3).CO_2.C_2H_5$. Flüssig. Siedep.: 170° (SCHREINER, *J. pr.* [2] 21, 124).

Dimethylcarbaminsäureester $C_6H_{11}NO_2 = N(CH_3)_2.CO_2.C_2H_5$. Siedep.: $139-140^\circ$ (SCHREINER).

Aethylcarbaminsäureäthylester $C_5H_{11}NO_2 = NH(C_2H_5).CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Durch Erhitzen von Isocyansäureäther $C_2H_5.NCO$ mit absolutem Alkohol auf 100° (WÜRTZ, *J.* 1854, 565); aus Aethylamin und Chlorameisenester (SCHREINER). — Flüssig. Siedep.: $174-175^\circ$. Spec. Gew. = 0,9862 bei 21° . Zerfällt beim Kochen mit Kali in Alkohol, NH_3 , CO_2 und Aethylamin.

Propylcarbaminsäureäthylester $C_6H_{13}NO_2 = NH(C_2H_5).CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Aus Propylamin und Chlorameisenester (SCHREINER). — Siedep.: 186° .

Isoamylcarbaminsäureäthylester $C_8H_{17}NO_2 = NH(C_2H_5).CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Aus Isoamylamin und Chlorameisenäthylester (CUSTER, *B.* 12, 1329). — Dickflüssiges bitterschmeckendes Oel. Siedep.: 218° . Spec. Gew. = 0,93. Fast unlöslich in Wasser.

Diisoamylcarbaminsäureäthylester $C_{13}H_{27}NO_2 = N(C_2H_5)_2.CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Aus Diisoamylamin und Chlorameisenester (CUSTER, *B.* 12, 1334). — Oel. Siedep.: $246-247^\circ$. Erstarrt nicht bei -20° .

Taurocarbaminsäure, Uramidoisäthionsäure $C_3H_8N_2SO_4 = NH_2.CO.NH.CH_2.CH_2.SO_3H$. *Bildung.* Tritt in kleiner Menge im Harn auf, wenn Taurin innerlich eingenommen wird (E. SALKOWSKI, *B.* 6, 744); beim Verdunsten einer gemischten Lösung von Taurin und Kaliumcyanat entsteht das Kaliumsalz (SALKOWSKI, *B.* 6, 1192).

Die Säure bildet quadratische Blättchen. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Aether. Zerfällt beim Erhitzen mit Barytwasser auf $130-140^\circ$ in CO_2 , NH_3 und Taurin. — Wird nicht gefällt durch Bleiessig. — $Ba(C_3H_7N_2SO_4)_2$. Kleine, rhombische Tafeln (aus Alkohol). — $Ag.C_3H_7N_2SO_4$. Lange, strahlige Krystallbüschel.

Acetylcarbaminsäureester $C_5H_9NO_3 = NH(C_2H_5O).CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Aus Carbaminsäureäthylester und Chloracetyl (SALOMON, KRETZSCHMAR, *J. pr.* [2] 9, 299) oder Essigsäureanhydrid (M'CREATH, *B.* 8, 1182) auf 100° . — Nadeln. Schmelzp.: $77-78^\circ$. Löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Wird von Alkalien leicht verseift; mit alkoholischen Kali entstehen Essigester $C_2H_3O_2.C_2H_5$, K_2CO_3 und NH_3 (KRETZSCHMAR, *B.* 8, 1041). — Beim Erhitzen von Carbaminsäureäthylester mit Essigsäureanhydrid auf 150° entstehen nur Acetamid, CO_2 und Essigester. $NH_2.CO_2.C_2H_5 + (C_2H_3O)_2O = N(C_2H_5O)H + CO_2 + C_2H_3O_2.C_2H_5$.

Oxalcarbaminsäureäthylester $C_7H_{11}NO_5 = NH \begin{matrix} CO_2.C_2H_5 \\ C_2O_2.OC_2H_5 \end{matrix}$. *Bildung.* Durch Erhitzen von Aethyloxalsäurechlorid mit Urethan. $Cl.C_2O_2.OC_2H_5 + NH_2.CO_2.C_2H_5 = (CO_2.C_2H_5).NH.(C_2O_3.C_2H_5)$ (SALOMON, *J. pr.* [2] 9, 292). — Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 45° . Löslich in Wasser, Alkohol, Aether.

Carbaminsäureester und Aldehyde. 1. Derivate des Acetaldehyds. Aethylidenurethan $C_8H_{16}N_2O_4 = CH_3.CH(NH.CO_2.C_2H_5)_2$. *Bildung.* Beim Versetzen einer Lösung von Urethan in Aldehyd mit einigen Tropfen verdünnter Salzsäure (NENCKI, *B.* 7, 160); bei mehrtägigem Stehen eines Gemisches von Acetal $CH_3.CH(OC_2H_5)_2$, Urethan und starker Salzsäure (BISCHOFF, *B.* 7, 629). — Nadeln. Schmelzp.: $125-126^\circ$. Nicht unzersetzt flüchtig. Leicht löslich in Aether, Alkohol und heissem Wasser, sehr wenig in kaltem Wasser. Zerfällt beim Erwärmen mit verdünnten Säuren rasch in Aldehyd und Urethan.

Chloräthylidenurethan $C_8H_{15}ClN_2O_4 = CH_2Cl.CH(NH.CO_2.C_2H_5)_2$. *Bildung.* Beim Versetzen einer Lösung von Urethan in Chloracetal $CH_2Cl.CH(OC_2H_5)_2$ mit einer kleinen Menge starker Salzsäure (BISCHOFF, *B.* 7, 630); beim Einleiten von Chlor in blausäurehaltigen Alkohol (BISCHOFF, *B.* 5, 81). — Nadeln. Schmelzp.: 147° . Nicht unzersetzt flüchtig. Leicht löslich in Aether und Alkohol; wird aus der alkoholischen Lösung durch Wasser gefällt. — Verhalten: BISCHOFF, *B.* 5, 83.

Dichloräthylidenurethan $C_8H_{14}Cl_2N_2O_4 = CHCl_2.CH(NH.CO_2.C_2H_5)_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von Chlor in eine alkoholische Lösung von Cyanquecksilber (STENHORN, *A.* 33, 92; BISCHOFF, *B.* 5, 82). In dieser Reaktion entsteht durch Einwirkung von Chlor auf Cyanquecksilber Chlorcyan, das mit dem Alkohol Urethan liefert. Andererseits erzeugt das Chlor aus dem Alkohol Dichloracetal und Salzsäure. Urethan und Dichloracetal reagieren dann aufeinander, bei Gegenwart von Salzsäure: $CHCl_2.CH(OC_2H_5)_2 + 2NH_2.CO_2.C_2H_5 = C_8H_{14}Cl_2N_2O_4 + 2C_2H_5O$. — Lange Nadeln. Schmelzp.: 120° . Leicht löslich in Alkohol und Aether, wenig löslich in kaltem Wasser. Löst sich unzersetzt in conc. Schwefelsäure und in warmem Ammoniak.

Chloralurethan $C_4H_5ClNO_3 = CCl_3.CH(OH).NH.CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Beim Verzetzen einer Lösung von Urethan in Chloral mit starker Salzsäure (BISCHOFF, B. 7, 631). Blättrige Masse. Schmelzp.: 103° . Leicht löslich in Alkohol und Aether. Unlöslich kaltem Wasser; wird von heißem Wasser in Chloral und Urethan gespalten. Zerfällt, im Erhitzen für sich, schon bei 100° in seine Componenten.

Bromalurethan $C_4H_5BrNO_3 = CBr_3.CH(OH).NH.CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Wie Chloralurethan (BISCHOFF, B. 7, 632). — Pulvriger Niederschlag. Schmelzp.: 132° . Unlöslich in Wasser.

Aethylidenpropylurethan $C_{10}H_{20}N_2O_4 = CH_3.CH(NH.CO_2.C_2H_5)_2$. *Bildung.* Man setzt eine Lösung von Carbaminsäurepropylester in Aldehyd mit etwas Salzsäure (BISCHOFF, B. 7, 1082). — Nadeln. Schmelzp.: $115-116^\circ$. Sehr leicht löslich in Alkohol.

2. Derivat des Butyrylchlorals $C_7H_{12}Cl_3NO_3 = C_4H_5Cl_3(OH).NH.CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* aus Butyrylchloral $C_4H_5Cl_3O$, Urethan und Salzsäure (BISCHOFF, B. 7, 632). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: $123-125^\circ$. Zerlegt sich leicht beim Erhitzen.

3. Derivat des Isovaleraldehyds $C_{11}H_{22}N_2O_4 = (CH_3)_2.CH.CH_2.CH(NH.CO_2.C_2H_5)_2$. *Bildung.* Aus Isovaleraldehyd, Urethan und wenig conc. Salzsäure (BISCHOFF, B. 7, 631). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 126° . Leicht löslich in warmem Alkohol. Zerfällt im Erwärmen mit verdünnten Säuren in Urethan und Isovaleraldehyd.

$C_{11}H_{21}ClN_2O_4 = C_5H_9Cl(NH.CO_2.C_2H_5)_2$. *Bildung.* Aus gechlortem Isovaleraldehyd, Urethan und Salzsäure (BISCHOFF). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 130° . Beständiger als das chlorfreie Produkt. Spaltet sich beim Erwärmen mit verdünnten Säuren allmählich.

4. Derivat des Furfurols $C_{11}H_{16}N_2O_6 = C_4H_3O.CH(NH.CO_2.C_2H_5)_2$. *Bildung.* Aus Furfurol, Urethan und etwas Salzsäure, unter Abkühlen (BISCHOFF, B. 7, 1081). — Nadeln. Schmelzp.: 169° . Sublimirt in langen, dünnen Nadeln. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Zerfällt beim Erwärmen mit verdünnten Säuren.

Cyancarbaminsäure (Cyanamidokohlensäure) $NH(CN).CO_2H$ s. S. 711.

D. Dithiocarbaminsäure $NH_2.CS_2H$. *Bildung.* Das Ammoniaksalz bildet sich beim Zusammentreffen von CS_2 , NH_3 und Alkohol, in der Kälte. $CS_2 + 2NH_3 = NH_2.CS_2.NH_4$ (ZINSE, Berz. Jahresh. 4, 96; DEBUS, A. 73, 26).

Aus dem Ammoniaksalz kann durch verd. Salzsäure und gleichzeitiges Abkühlen auf -10° die freie Dithiocarbaminsäure in farblosen Nadeln gefällt werden. Sie reagirt sauer und löst sich sehr leicht in Wasser, Alkohol und Aether. Beim Erhitzen mit Alkohol zerfällt sie in CS_2 und dithiocarbaminsaures Ammoniak. $2NH_2.CS_2H = CS_2 + 2H_2.CS_2.NH_4$ (MULDER, A. 168, 232). Die freie Säure geht in conc. wässriger Lösung noch in Rhodanwasserstoff über. $NH_2.CS_2H = CNSH + H_2S$ (DEBUS). Die Salze gehen bei 100° in Rhodanide über. $NH_2.CS_2Me' = CNS.Me' + H_2S$.

Salze: DEBUS. — $NH_4(NH_2.CS_2)$. *Darstellung.* Man leitet in 600 Thln. Alkohol (von 60°) das Ammoniak aus 150 Thln. NH_4Cl (und 300 Thln. Kalk), fügt 96 Thle. CS_2 hinzu und lässt bei 30° krystallisiren (MULDER, A. 168, 232). — Lange, dünne, citronengelbe Prismen. Schmilzt an feuchter Luft. Löslich in Alkohol. Verbindet sich direkt mit Aldehyden unter Austritt: $NH_2.CS_2.NH_4 + 2C_2H_5O = NH_2.CS_2.N(C_2H_5)_2 + 2H_2O$ (MULDER, A. 168, 235).

$Zn(NH_2.CS_2)_2$. Pulvriger Niederschlag. — $PhNH_2.CS_2$. Weißer Niederschlag. — $Cu(NH_2.CS_2)_2$. Über, pulvriger Niederschlag, unlöslich in Alkohol.

Das Ammoniaksalz giebt mit Eisenchlorid einen schwarzen Niederschlag, der auf Zusatz von überschüssigem Eisenchlorid weiß wird. (Unterschied der thiocarbaminsauren Salze von den Rhodaniden.)

Aethylester $C_4H_7NS_2 = NH_2.CS_2.C_2H_5$. *Bildung.* Beim Einleiten von H_2S in Rhodanäthyl. $C_2H_5CNS + H_2S = NH_2.CS_2.C_2H_5$ (JEANJEAN, J. 1896, 501). Das Einleiten von H_2S muss unter dem Druck einer Wassersäule von 6 Fufs Höhe und bei 100° erfolgen (SALOMON, CONRAD, J. pr. [2] 10, 29). — Rhombische Krystalle (aus Aether), von unangenehmem Geruche. Schmelzp.: $41-42^\circ$. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Zerfällt mit alkoholischem Ammoniak, in der Kälte, in Mercaptan und Rhodanammonium. $NH_2.CS_2.C_2H_5 + NH_3 = C_2H_5(SH) + NH_4CNS$. — Aehnlich wirkt alkoholisches Kali: $NH_2.CS_2.C_2H_5 + KOH = C_2H_5(SH) + KCNS + H_2O$. — Reagirt mit $HgCl_2$, $AgNO_3$ und $CuSO_4$ weisse Niederschläge (S., C.). — Verbindet sich direkt mit Alkyljodüren zu krystallisirten Verbindungen. $NH_2.CS_2.C_2H_5 + C_2H_5J$ (JEANJEAN).

Isopropylester $C_5H_9NS_2 = NH_2.CS_2.C_3H_7$. *Bildung.* Aus C_3H_7SCN und H_2S (MULDER, A. 178, 82). — Rhombische Blättchen. Schmelzp.: 97° .

Alkylierte Dithiocarbaminsäuren. Salze dieser Säuren entstehen beim Zusammenbringen von CS_2 mit primären Alkoholbasen: $2\text{NH}_2\text{R} + \text{CS}_2 = \text{NHR}.\text{CS}_2$. Versetzt man diese Salze mit Sublimat, so wird das entsprechende Quecksilber erhalten, und dieses zersetzt sich bei der trocknen Destillation unter Bildung von (Darstellung von Senfölen). $2\text{NHR}.\text{CS}_2 + \text{HgCl}_2 = 2\text{NH}_2\text{RCl} + (\text{NHR}.\text{CS}_2)_2\text{Hg}$. $(\text{NHR}.\text{CS}_2)_2\text{Hg} = 2\text{RN}.\text{CS} + \text{HgS} + \text{H}_2\text{S}$. (S. 701.)

Aethyldithiocarbaminsäures Aethylamin $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{NS}_2 = \text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5).\text{CS}_2.\text{NH}_2$. *Bildung.* Aus Aethylamin und CS_2 (HOFMANN, B. 1, 25). — *Darstellung.* Man eine im Kältegemisch (aus Eis und Kochsalz) befindliche Lösung von Aethylamin in Aether allmählich mit wenig überschüssigem Schwefelkohlenstoff (RUDNEW, Z. 10, 188).

Sechseckige Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 103° (H.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, ziemlich schwer in Aether. Die alkoholische Lösung zerfällt, schon an der Wasseroberfläche, zum Theil in H_2S und Diäthylthioharnstoff $\text{CS}(\text{NH}.\text{C}_2\text{H}_5)_2$. Jod wirkt auf eine alkoholische Lösung des Salzes nach der Gleichung: $5\text{C}_6\text{H}_{14}\text{NS}_2 + 6\text{J} = 2\text{CS}.\text{NC}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 + 2\text{CS}_2 + 6\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5).\text{HJ} + 3\text{S}$ (RUDNEW).

Die freie Säure wird aus dem Aethylaminsalz durch wenig Salzsäure als ein krystallinisch erstarrendes Oel gefällt. Durch überschüssige Salzsäure wird sie in Aethylamin zersetzt. — Das Silbersalz ist ein weißer Niederschlag, der beim Erhitzen mit Wasser in Schwefelsilber und Aethylsenföl zerfällt. $2\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5).\text{CS}_2.\text{Ag} = \text{A} + 2\text{CSNC}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{S}$ (HOFMANN, B. 1, 170).

Trimethylcarbindithiocarbaminsäure $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NS}_2 = \text{NH}[\text{C}(\text{CH}_3)_3].\text{CS}_2.\text{H}$. Das Trimethylcarbinsalz $\text{NH}(\text{C}_4\text{H}_9).\text{S}_2.\text{NH}_2.\text{C}(\text{CH}_3)_3$ dieser Säure entsteht beim Eingießen von CS_2 in eine auf 0° abgekühlte ätherische Lösung von Trimethylcarbinamin $\text{NH}_2.\text{C}(\text{CH}_3)_3$ (RUDNEW, Z. 11, 170). — Das Salz krystallisirt in Blättchen, ist aber sehr unbeständig und zerfällt leicht in Trimethylcarbinamin.

Isoamyldithiocarbaminsäure $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NS}_2 = (\text{C}_5\text{H}_{11}).\text{NH}.\text{CS}_2.\text{H}$. Das Isoamylaminsalz $\text{NH}(\text{C}_5\text{H}_{11}).\text{CS}_2.\text{NH}_2(\text{C}_5\text{H}_{11})$ dieser Säure entsteht beim Vermischen von Isoamylamin mit CS_2 in Aether (HOFMANN, J. 1859, 379). — Das Salz krystallisirt in Blättchen, löst sich leicht in Alkohol, aber nicht in Wasser oder Aether. Salzsäure scheidet die freie Isoamyldithiocarbaminsäure als ein allmählich erstarrendes Oel ab.

Allyldithiocarbaminsäure $\text{C}_4\text{H}_7\text{NS}_2 = \text{NH}(\text{C}_3\text{H}_5).\text{CS}_2.\text{H}$. *Bildung.* Die Säure entsteht beim Vermischen von Allylsenföl mit den alkoholischen Lösungen von Alkalisulfhydraten. $\text{C}_3\text{H}_5.\text{NCS} + \text{KHS} = \text{C}_4\text{H}_7\text{NS}_2.\text{K}$ (WILL, A. 92, 60; vgl. 35). — Die freie Säure scheint nicht existenzfähig zu sein. Die Salze zerfallen unter Bildung von Senföl und von Sulfiden. — $\text{NH}_4.\text{C}_4\text{H}_7\text{NS}_2$. Blättchen. — $\text{Na}^+\text{A}^- + \text{K}^+\text{A}^-$. Große rhombische Tafeln. — $\text{Ba}^+\text{A}_2^- + 4\text{H}_2\text{O}$. Sehr leicht lösliche Blättchen. — Citronengelber Niederschlag, färbt sich bald gelblich grau (A. 52, 36).

Thiuramsulfür $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_2\text{S}_3 = (\text{NH}_2.\text{CS})_2\text{S}$. Das Ammoniumsalz dieser Säure krystallisirt, neben thiokohlensaurem Ammoniak $\text{CS}_2(\text{NH}_4)_2$, aus CS_2 , NH_3 und absolutem Alkohol in der Kälte. $4\text{NH}_3 + 2\text{CS}_2 = (\text{NH}_4)_2.\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_2\text{S}_3 + \text{H}_2\text{S}$ (ZEISE, Berz. Jahresb. 4). Aus der Lösung krystallisirt zunächst das thiokohlensaure Salz und dann erst das Thiuramsulfürsalz. Giebt man dem Alkohol aber etwas Campher, Phenol u. s. w. hinzu, so krystallisirt zuerst das Thiuramsulfürsalz (HLASIWETZ, KACHLER, A. 166, 137). — $(\text{NH}_4)_2.\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_2\text{S}_3$. *Darstellung.* Man lässt ein Gemisch von je 20 g CS_2 , 2 g Campher und 40 g Ammoniak in verstopften Gefäßen an einem kühlen Orte stehen, bis keine Krystalle mehr abgetrennt werden. Dann gießt man die Flüssigkeitsschichten ab (die obere, orangefarbene Schicht dabei nicht mit den Krystallen in Berührung kommen), lässt die Krystalle an der Luft trocknen, bis sie fast farblos geworden sind, löst sie dann in möglichst wenig Wasser und verdunstet die Lösung im Exsiccator über Actzkalk (HLASIWETZ, KACHLER).

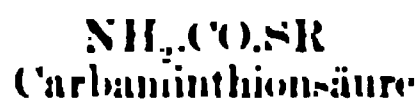
Schiefprismatische, farblose Krystalle. Leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol und noch weniger in Aether. Sehr zersetzlich. Das feuchte Salz zerfällt nach ein paar Wochen in H_2S und Rhodanammonium. $(\text{NH}_4)_2.\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_2\text{S}_3 = 2\text{NH}_4.\text{CNS} + \text{H}_2\text{S}$. — Mit Blei- und Silbersalzen gelbliche Niederschläge, die rasch schwarz werden. — In Chlor oder saurer Eisenchloridlösung entsteht Thiuramdisulfür. Aus dem Ammoniumsalz lässt sich durch verdünnte Mineralsäuren das freie Thiuramsulfür als ein Oel scheiden. Dasselbe ist aber äußerst unbeständig und zerfällt rasch in CS_2 , H_2S , S und Rhodanammonium. Das Thiuramsulfür verhält sich wie eine zweibasische Säure. — $\text{Cu}.\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_2\text{S}_3$. Canariengelber Niederschlag. Ziemlich beständig. Wird von H_2S angegriffen.

Thiuramdisulfür $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_2\text{S}_4 = \text{NH}_2.\text{CS}.\text{S}.\text{CS}.\text{NH}_2$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Chlor oder saurer Eisenchloridlösung auf Thiuramsulfürammonium. $2(\text{NH}_4)_2.\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_2\text{S}_3 + 2\text{HCl} =$

$-C_2H_4N_2S_2 + 2NH_4CNS + 2NH_4Cl + 2FeCl_3$ (ZEISE, *J.* 48, 95; HLASIWETZ, KACHLER, *J.* 106, 141.) Bei der Einwirkung von Chlor, Brom oder Jod auf dithiocarbaminsaures Ammoniak (DEBIS, *J.* 73, 27). $2NH_4CS_2NH_4 + J_2 \rightarrow (NH_4CS_2)_2 + 2NH_4J$. — *Darstellung.* Man säuert eine verdünnte Lösung von Thiohamsulfurammonium stark mit Salzsäure und setzt so lange sehr verdünnte Eisenchloridlösung hinzu, bis die blutrothe Rhodanfärbung nicht mehr verschwindet (H. K.). Perlglänzende Schuppen. Löslich in siedendem Alkohol, unlöslich in Wasser und Aether. Zerfällt beim Kochen mit Wasser in CS_2 , Schwefel und Rhodanammonium. $C_2H_4N_2S_2 = CS_2 + S + NH_4CNS$. Löst sich in alkoholischem Kali unter Bildung von Rhodankalium und (Mehrfach-) Schwefelkalium.

Dimethylthiocarbaminsäure $C_2H_4N_2S_2 = N(CH_3)_2NH.CS.SH$. *Bildung.* Das Dimethylhydrazinsalz dieser Säure entsteht beim Vermischen von CS_2 mit Dimethylhydrazin (RESORF, *B.* 13, 2172). $CS_2 + 2C_2H_5N.NH_2 = N(CH_3)_2NH.CS_2H.N(CH_3)_2NH_2$. Das Salz bildet eine krystallinische Masse. Leicht löslich in Wasser. Liefert bei Bleiacetat in Bleisalz, das beim Kochen unter Senfölggeruch zersetzt wird.

1. Monothiocarbaminsäure NH_4CSOH . Es existiren zwei Reihen isomerer Ester dieser Säure:



Salze konnten nur von der $NH_4CO.SH$ -Säure dargestellt werden. Beide Esterarten entstehen bei der Einwirkung von starker Salzsäure auf eine Lösung von Rhodankalium in Alkoholen. $C_2H_5O + CHSK + HCl \rightarrow CH.NSO.C_2H_5 + KCl$ (BLANKENHORN, *J. pr.* [2] 16, 358). Mit Holzgeist entsteht vorzugsweise der Ester $NH_4CO.SCH_3$, mit Weingeist aber in größerer Menge der Ester $NH_4CS.OCC_2H_5$.

1. Carbaminthionsäure $NH_4CO.SH$. $NH_4CO.SNH_4$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Ammoniak auf Kohlenoxysulfid. $COS + 2NH_3 \rightarrow NH_4CO.SNH_4$ (BERTHELOT, *J.* 98, 164.) Entsteht auch beim Einleiten von COS in wässriges Ammoniak, namentlich bei 0° (SCHMIDT, *B.* 10, 191). — *Darstellung.* Man sättigt absoluten Alkohol mit trockenem Ammoniakgas und leitet COS ein. Das ausgeschiedene Salz muss rasch filtrirt und mit Aether gewaschen werden (KRETZSCHMAR, *J. pr.* [2] 7, 474).

Farblose Krystalle. Acufserst leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol, unlöslich in Aether. Das trockne Salz färbt sich an der Luft rasch gelb, unter Bildung von Schwefelammonium. Beim Erhitzen der wässrigen Lösung im Rohr auf 100° entsteht in Rhodanammonium, sondern nur Schwefelammonium und Ammoniumcarbonat. $H_4CO.SNH_4 + 2H_2O \rightarrow (NH_4)_2HS + (NH_4)_2HCO_3$ (KRETZSCHMAR). Das trockne Salz zerfällt im Rohr bei 130–140° in H_2S und Harnstoff. $NH_4CO.SNH_4 \rightarrow (NH_4)_2CO + S$ (K.). Die gleiche Zerlegung erfolgt, wenn man die wässrige Lösung des Salzes in der Kälte mit Bleicarbonat (BERTHELOT) oder mit frisch gefälltem Bleioxydhydrat (SCHMIDT) sättelt. (Rasche Darstellung von Harnstoff.) Säuren entwickeln aus dem Ammoniumsalz sofort Kohlenoxysulfid. Das Ammoniumsalz verbindet sich mit Aldehyden unter Wasseraustritt z. B. mit Bittermandelöl: $NH_4CO.SNH_4 + 2C_6H_5O \rightarrow NH_4CO.S.N(C_6H_5)_2 + 2H_2O$ (MULDER, *J.* 108, 240). Dass dem Ammoniumsalz die oben angenommene Formel und nicht etwa $NH_4CS.ONH_4$ entspricht, ergiebt sich daraus, dass dasselbe mit Dimethyl den Ester $NH_4CO.S.C_2H_5$ liefert (FLEISCHER, *B.* 9, 991). Beim Behandeln des Ammoniumsalzes mit Quecksilberoxyd in der Kälte entsteht zunächst Ammoniumcarbonat und dann erst Harnstoff. $NH_4CO.SNH_4 + HgO \rightarrow CNO.NH_4 + HgS + H_2O$ (FLEISCHER, *B.* 9, 138).

Methylester $C_2H_5NSO \cdot NH_4CO.SCH_3$. *Bildung.* Entsteht, neben wenig des anderen Esters, beim Versetzen einer kochenden, conc. Lösung von Rhodankalium in Holzgeist mit überschüssiger Salzsäure (BLANKENHORN, *J. pr.* [2] 16, 376). Große rhombische Prismen aus Aether. Schmelzpt.: 95–98°. Leicht löslich in Aether, weniger in Alkohol und heissem Wasser. Zerfällt beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak in das Mercaptan CH_3SH und Harnstoff. Beim Erwärmen mit Anilin auf 100° entstehen N-Phenylmercaptan CH_3SH , Diphenylharnstoff $CO.NH.C_6H_5$ und Ammoniak.

Aethylester $C_2H_5NSO \cdot NH_4CO.SC_2H_5$. *Bildung.* Beim Einleiten von NH_3 in Dichlorameisenester $Cl.COSC_2H_5 + 2NH_3 \rightarrow NH_4CO.SC_2H_5 + NH_4Cl$ (SALOMON, *J. pr.* [2] 7, 256); aus dem Ammoniumsalz $NH_4CO.SNH_4$ und Bromäthyl (FLEISCHER, *B.* 9, 991). Entsteht auch in geringer Menge bei der Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf den Ester $CO.SC_2H_5$ (CONRAD, SALOMON, *J. pr.* [2] 10, 32) und bei der Einwirkung von überschüssiger Salzsäure auf eine alkoholische Rhodankaliumlösung (BLANKENHORN, *J. pr.* [2] 16, 375). Blattrige Tafeln. Schmelzpt.: 108°. Unlöslich in kaltem Wasser. Löslich in heissem, in Alkohol und Aether. Zerfällt mit alkoholischem Ammoniak in Harnstoff und Mercaptan; beim Erwärmen mit alkoholischer Kalilauge werden NH_4

und Mercaptan gebildet. Wird von P_2O_5 in Rhodanäthyl übergeführt. — Giebt mit A $CuSO_4$ und $HgCl_2$ weisse Niederschläge (C., S.).

Carbaminthioglykolsäure $C_3H_5NSO_3 = NH_2.CO.SCH_2.CO_2H$. *Bildung.* V man ein rhodanessigsäures Salz mit Salzsäure, so geht die freiwerdende Rhodanessigsäure in Carbaminthioglykolsäure über. $CN.S.CH_2.CO_2H + H_2O = NH_2.CO.SCH_2.CO_2H$ (N. J. pr. [2] 16, 11; CLAESSON, B. 10, 1350). — Rechtwinklige Tafeln oder rhombische Pl. Schmilzt unter Zersetzung bei $132-134^\circ$ (CL.), bei 143° (N.). Leicht löslich in A und in warmem Wasser, weniger in Aether. Die trockne Säure zerfällt beim Schmelzen in Cyansäure und Thioglykolsäure. $NH_2.CO.S.CH_2.CO_2H = CNOH + (SH).CH_2.CO_2H$ (NENCKI, J. pr. [2] 17, 69). Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser unter Abscheidung von Thioglykolsäure. Beim Kochen mit conc. Salzsäure entstehen Thioglykolsäure und Senfölessigsäure $(CS.N)CH_2.CO_2H$. Mit Salzen schwerer Metalle ($Ag.NO_3, \dots$) wird thioglykolsäures Salz gebildet. Alkalien wirken langsam ein unter Bildung von NH_3 und Thioglykolsäure. Salpetersäure oxydirt zu Sulfoessigsäure $(SO_3H).CH_2.CO_2H$, Oxal- CO_2 , NH_3 , H_2SO_4 .

$KC_3H_4NSO_3$. Feine Nadeln (aus Alkohol). In Wasser sehr leicht löslich (CLAESSON). $Ca(C_3H_4NSO_3)_2 + 2H_2O$. Feine Prismen (CL.).

Methylester $C_4H_7NSO_3 = CH_3.C_3H_4NSO_3$. *Bildung.* Beim Kochen der Säure mit Holzgeist und HCl ; entsteht auch beim Versetzen einer siedenden Lsg. von rhodanessigsäurem Kalium in Holzgeist mit Schwefelsäure (von 50 %) oder beim Erhitzen von rhodanessigsäurem Methylester mit verdünnter Salzsäure (CLAESSON). Schuppen (aus Aether). Schmelzp.: $75-80^\circ$. Liefert beim Behandeln mit Sublimat eine Quecksilberverbindung von thioglykolsäurem Methylester. $2CH_3.C_3H_4NSO_3 + HgCl_2 + 2H_2O = CO_2 + 2NH_4Cl + (CH_3O.CO.CH_2.S)_2Hg$. — Beim Kochen des Methylesters mit Holzgeist und Jodmethyl wird Trimethylsulfinjodür $S(CH_3)_3J$ gebildet.

Senfölessigsäure $CS.N.CH_2.CO_2H = CO \begin{matrix} S.CH_2 \\ \backslash \\ NH.CO \end{matrix} (?)$ — s. S. 285.

Carboimidocarbamin-Dithioglykolsäure $C_6H_8N_2S_2O_6 = NH.C \begin{matrix} S.CH_2.CO_2H \\ \backslash \\ NH.CO.S.CH_2.CO_2H \end{matrix}$. *Bildung.* Beim Abdampfen einer Lösung von Rhodanessigsäure in wasserhaltigem Alkohol (CLAESSON, B. 14, 731). $2SCN.CH_2.CO_2H + H_2O = C_6H_8N_2S_2O_6$. — Nadeln. Fast unlöslich in kaltem Wasser, sehr schwer löslich in heissem. Schmilzt unter Zersetzung bei $132-134^\circ$. Zerfällt bei längerem Kochen mit Wasser, schneller durch Salzsäure, in Carbaminthioglykolsäure, resp. CO_2 , NH_3 und Thioglykolsäure. — Zerlegt Carbonate, wird aber von Basen sehr leicht in Carbaminthioglykolsäure übergeführt.

Alkylierter Carbaminthionsäureester. **Aethylcarbamin-Thionsäureäther** $C_6H_{11}NSO = NH(C_2H_5).CO.SC_2H_5$. *Bildung.* Aus Mercaptan und Isocyanat $CO.NC_2H_5$, bei 120° (HOFMANN, B. 2, 118). — Oel. Schwerer als Wasser. Siedep.: $204-208^\circ$. Zerfällt beim Behandeln mit Alkalien oder Säuren in Mercaptan, CO_2 und Aethylamin.

2. Thiocarbaminsäureester¹ (Xanthogenamide) $NH_2.CS.OR$. Die Ester der Thiocarbaminsäure entstehen bei der Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Ester der Xanthogensäuren: $RO.CS_2.R_1 + NH_3 = RO.CS.NH_2 + R_1(SH)$. Es entstehen krystallisierte, nicht flüchtige Körper, welche von alkoholischem Kali in Rhodankalium zerlegt werden: $RO.CS.NH_2 + KOH = CNSK + NH_3 + R(OH)$. In alkoholischen Lösungen bewirkt bei höherer Temperatur Spaltung in Rhodanammmonium und Alkohole (CONRAD, SALOMON, J. pr. [2] 10, 33). $RO.CSNH_2 + NH_3 = NH_4.CN + R(OH)$. Die Xanthogenamide verbinden sich, nach Art primärer Basen, mit Aldehyden unter Wasseraustritt: $2C_2H_5O.CS.NH_2 + C_6H_{10}O = (C_2H_5O.CS.NH)_2.C_6H_{10} + H_2O$.

Methylester $C_2H_5NSO_2 = NH_2.CSOCH_3$. *Bildung.* Beim Behandeln der Ester $CH_3O.CS_2.CH_3$ oder $CH_3O.CS_2.C_2H_5$ mit alkoholischem Ammoniak (SALOMON, J. pr. [2] 8, 115). — Schmelzp.: 43° .

Aethylester $NH_2.CS.OC_2H_5$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf äthylxanthogensäures Aethyl $C_2H_5O.CS_2.C_2H_5$ (DEBUS, A. 75, 128) oder auf xanthogensäures Methyl $C_2H_5O.CS_2.CH_3$ (CHANCEL, J. 1851, 513) oder auf Aethyldioxydicarbonat. $(C_2H_5O.CS_2)_2 + 2NH_3 = C_2H_5O.CS.NH_2 + C_2H_5O.CS_2.NH_2 + S$ (DEBUS, 72, 11). — Monokline Pyramiden. Schmelzp.: 38° (SALOMON, J. pr. [2] 8, 115). Ziemlich schwer löslich in Wasser, in jedem Verhältniss in Alkohol und Aether. Zerfällt bei trockener Destillation in Mercaptan, Cyansäure und Cyanursäure. $NHCSO.C_2H_5 + C_2H_5(SH) + CNOH$. — Mit Aetzbaryt oder alkoholischem Kali entstehen Weingeist und Rhodanmetall. — P_2O_5 erzeugt Rhodanäthyl (SALOMON, CONRAD, J. pr. [2] 10, 34). Mit Kupferchlorid oder salpetriger Säure entsteht ein Oxydationsprodukt $C_6H_{10}N_2S_2O_6$.

Verbindungen mit Kupferchlorür n. s. w.: DEBIS, *J.* 82, 262. $C_2H_5NSO_2$.
 Cl. *Bildung.* Beim Fällen einer wässrigen Lösung des Aethylesters mit überschüssigem Kupfersulfat und dann mit Salzsäure. Kleine, weiße, rhomboidische Krystalle (aus Alkohol), unlöslich in Wasser und in kaltem Alkohol, ziemlich leicht löslich mit brauner Farbe in heissem Alkohol. $2C_2H_5NSO_2.CuCl$. Farblose, schiefe, rhombische Tafeln. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in heissem Alkohol. $3C_2H_5NSO_2.CuCl$. $4C_2H_5NSO_2.CuCl$. Große, zerklüftete, rhombische Krystalle. $2C_2H_5NSO_2.CuJ$. $3C_2H_5NSO_2.CuJ$. $C_2H_5NSO_2.Cu(CNS)_2$. $2C_2H_5NSO_2.3Cu(CNS)_2$. — $C_2H_5NSO_2.10Cu(CNS)_2$. $2C_2H_5NSO_2.PtCl_3$ (DEBIS, *J.* 72, 15).

Oxysulfocyanester $C_6H_{10}N_2SO_2 = S(CN.OOC_2H_5)_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von salpetriger Säure in mit Wasser angerührtes Xanthogenamid. $2C_2H_5O.CS.NH_2 + N_2O_3 = C_6H_{10}N_2SO_2 + 2H_2O + S + N_2O$. Entsteht auch beim Versetzen einer alkoholischen Lösung von Xanthogenamid mit Kupferchlorid. $6C_2H_5NSO_2 + 4CuCl_2 = 4C_2H_5NSO_2.CuCl + C_6H_{10}N_2SO_2 + 4HCl + S$ (DEBIS, *J.* 82, 277). Dünne, prismatische Säulen (aus Alkohol), zerfällt sich unzerlegt mit Wasserdämpfen. Schmilzt unter 100° . Leicht löslich in Alkohol, weniger in Wasser. Zerfällt beim Kochen mit Baryt in CO_2 , Alkohol, NH_3 und Schwefel. Gibt keine Fällungen mit $HgCl_2$, $PtCl_3$, $AgNO_3$.

Xanthogenamid und Isovaleraldehyd. Versetzt man ein Gemenge beider Körper mit etwas Salzsäure und dann mit Alkohol, so wird auf Zusatz von Wasser die Verbindung $C_6H_{10}(NH.CS.OOC_2H_5)_2$ krystallinisch gefällt (BISCHOFF, *B.* 7, 1083). Dieselbe bildet kleine Blättchen, löst sich wenig in Aether, leicht in Alkohol. Schmelzpt.: 108° . Entwickelt beim Erhitzen NH_3 und Cyansäure. Zerfällt beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure in Xanthogenamid und Isovaleraldehyd.

Isobutylester $NH_2.CS.OOC_4H_9$. *Bildung.* Aus Isobutyldioxysulfocarbonat ($C_4H_9O.CS_2$) und alkoholischem Ammoniak (MYLERS, *B.* 5, 976). Entsteht auch, neben dem isomeren Ester $NH_2.CO.SC_4H_9$, bei der Einwirkung von HCl auf ein Gemenge von Isobutylalkohol und Rhodankalium (BLANKENHORN, *J. pr.* 121 16, 380). Gelblichweiße, rhombische Tafeln (aus Alkohol oder Aether). Schmelzpt.: 36° . Zerfällt bei der Destillation größtentheils in Isobutylmercaptan und Cyansäure.

Isoamylester $NH_2.CS.OOC_5H_{11}$. *Bildung.* Aus Isoamylldioxysulfocarbonat und alkoholischem Ammoniak (JOHNSON, *J.* 84, 337). — Oelig. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

Alkylierte Thiocarbaminsäureester. Aethylthiocarbaminsäures Aethyl. $C_4H_9NSO_2 = NH(C_2H_5).CS.OOC_2H_5$. *Bildung.* Aus Aethylsenföl $C_2H_5.NCS$ und Weingeist bei 110° (HORMANS, *B.* 2, 117). — Lauchartig riechendes Oel. Siedep.: $204 - 208^\circ$. Zerfällt beim Behandeln mit Alkalien oder verdünnten Säuren in Alkohol, CO_2 , H_2S und Aethylamin. $H(C_2H_5).CSOC_2H_5 + 2H_2O = C_2H_5(OH) + CO_2 + H_2S + C_2H_5.NH_2$. Mit conc. H_2SO_4 zerfällt CO_2S .

Allylthiocarbaminsäures Aethyl $C_4H_9NSO_2 = NH(C_2H_5).CSOC_3H_5$. *Bildung.* Aus Allylsenföl und Weingeist bei 100° (HORMANS, *B.* 2, 119); entsteht auch, neben dem Thiocarbaminsäurem Salze $NH(C_2H_5).CS.K$, bei der Einwirkung von alkoholischem Kaliumsenföl (WILL, *J.* 52, 30). — Lauchartig riechendes Oel. Siedep.: $210 - 215^\circ$ (H.); spec. Gew. = 1,036 bei 14° (W.). Gibt mit $HgCl_2$ einen Niederschlag (W.).

Carbamid, Harnstoff $CH_4N_2O = CO(NH_2)_2$. *Vorkommen.* Im Harn aller Säugethiere, besonders in dem der Fleischfresser. Menschenharn enthält 2 — 3% Harnstoff; die in 24 Stunden im Harn ausgeschiedene Menge Harnstoff beträgt etwa 30 g. Im Harn der Pflanzenfressenden Vögel fehlt der Harnstoff, im Harn der fleischfressenden Vögel ist etwas Harnstoff enthalten. Jedenfalls enthält der Harn der Fledermause Harnstoff; in eingetrockneten Excrementen der ägyptischen Fledermause fand PORP (*J.* 174, 74) 2% Harnstoff und nur 1% Harnsäure. Harnstoff findet sich in sammtlichen Excremen der Plagiostomen (STÄDTER, *J.* 1858, 550; 1859, 611). — im Blute des Menschen und der Säugethiere; im Chylus und der Lymphe verschiedener Säugethiere. Gehalt des Blutes, Chylus und der Lymphe an Harnstoff: WURTZ, *J.* 1859, 612; POISSONNIER, GONNAT, *J.* 1859, 612; — in der Glasfluchtigkeit des Auges (MILTON, *J.* 19, 128; WÖHLER, *J.* 18, 128); im menschlichen Fruchtwasser (WÖHLER, *J.* 18, 98); im Schweiß; im Harn (RABUTEAU, *J.* 1873, 875). — In der Kuhmilch; aus 8 Liter Molken erhielt FORT (Z. 1866, 190) 1,5 g Harnstoff; VOGEL (*J.* 1867, 612) 0,07 g Harnstoff aus 1 Liter Milch. Gehalt verschiedener Organe n. s. w. an Harnstoff: PICARD, *J.* 1878, 994 — 995.

Bildung. Da Harnstoff identisch mit dem Amid der Kohlensäure ist, so entsteht er, — überhaupt Säureamide, bei der Einwirkung von NH_3 auf Chlorkohlnoxyd (Chlorid der Kohlensäure) (NATANSON, *J.* 98, 289; BOTCHARDAT, Z. 1879, 18), beim Erhitzen von

Kohlensäureäthylester mit Ammoniak auf 180° (NATANSON). Beim Erhitzen von ca. saurem Ammoniak im Rohr auf 130—140° (BASAROW, *J. pr.* [2] 1, 283) oder Elektrolyse einer kaltgehaltenen, wässrigen Lösung dieses Salzes, unter beständigem Stromes (DRECHSEL, *J. pr.* [2] 22, 481). — Aus thiocarbaminsaurem Ammonial $\text{CO.S.NH}_4 = (\text{NH}_4)_2\text{CO} + \text{H}_2\text{S}$ durch Erhitzen oder durch Schütteln mit PbO Wasser. — Cyansaures Ammoniak wandelt sich beim Verdunsten seiner wässrigen in Harnstoff um (WÖHLER, *Berx. Jahresb.* 12, 266 [1828]). — Beim Versetzen ätherischen Lösung von Cyanamid mit wenig Salpetersäure fällt salpetersaurer Harnstoff aus (CANNIZZARO, CLOËZ, *A.* 78, 230). $\text{CN.NH}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{CO(NH}_2)_2$. Auch durch Behandeln mit 50procentiger Schwefelsäure geht Cyanamid leicht in Harnstoff über (MANN, *B.* 6, 1373). — Beim Behandeln von, mit viel NH_3 versetztem, Knallkupfer Schwefelwasserstoff (GLADSTONE, *A.* 66, 2). $\text{C(NO}_2)_2\text{Cu.CN} + \text{H}_2\text{S} = \text{CH}_2(\text{NO}_2)_2\text{CN}$ und $\text{CH}_2(\text{NO}_2)_2\text{CN} + 2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{S} = \text{CO(NH}_2)_2 + \text{NH}_4\text{CNS} + \text{H}_2\text{O}$. — Beim Erhitzen von Oxamid mit Quecksilberoxyd. $\text{C}_2\text{O}_2(\text{NH}_2)_2 + \text{HgO} = \text{CO(NH}_2)_2 + \text{CO}_2 + \text{Hg}$ (AMSON, *Grh.* 1, 404). — Harnstoff erscheint stets als letztes Umwandlungsprodukt der Harnsäure. — Guanin giebt beim Behandeln mit Salpetersäure und Kaliumchlorat, neben anderen Produkten, Harnstoff (STRECKER, *A.* 118, 1). Guanidin zerfällt beim Kochen mit Baryt in NH_3 und Harnstoff. $\text{CH}_5\text{N}_3 + \text{CO(NH}_2)_2 + \text{NH}_3$ (BAUMANN, *B.* 6, 1376). Auch beim Kochen von Kreatin mit Salpetersäure entsteht, neben anderen Produkten, Harnstoff. — *Darstellung.* Aus Harn. Der Harn wird stark eingedunstet, dann mit starker Salpetersäure gefällt. Den Niederschlag löst man in kochendem Wasser, entfärbt die Lösung durch KMnO_4 und zerlegt den beim Erkalten krystallisirenden salpetersauren Harnstoff mit BaCO_3 . Man verdampft das Gemisch zur Trockne und zieht aus dem Rückstande den Harnstoff durch starken Alkohol aus. — Nach BERZELIUS (*P.* 18, 84) wird der Harn im Wasserbade zur Trockne verdunstet, der Rückstand mit Alkohol ausgezogen und der alkoholische Auszug verdunstet. Den Rückstand löst man in Wasser, entfärbt die Lösung mit Thierkohle und sättigt sie bei 50° mit Oxalsäure. Den krystallisirten oxalsauren Harnstoff entfärbt man durch Thierkohle und zerlegt ihn dann durch Erhitzen. — Die Entfärbung des salpetersauren Harnstoffes gelingt sehr gut, wenn man die Darstellung von Salpeteräther benutzt, d. h. ihn mit Alkohol und starker Salpetersäure digerirt (MILLON, *A. ch.* [2] 8, 235). — Oder: man erhitzt den rohen salpetersauren Harnstoff mit $\frac{1}{2}$ Thl. H_2O und $\frac{1}{10}$ Thl. roher Salpetersäure zum Sieden und trägt gepulvertes Kaliumchlorat zu (ROUSSIN, *J.* 1859, 612). — Auch kann man den Harn vorher entfärben durch Zusatz salpetersauren Kupferoxydammoniak und ihn dann eindampfen (DE LUNA, *J.* 1860, 56). — Aus Kaliumcyanat. Man versetzt Kaliumcyanat mit der äquivalenten Menge Ammoniumsulfat, verdampft im Wasserbade zur Trockne und zieht den Rückstand mit Alkohol aus. — Nach WILLIAMS (*Z.* 1868, 352) wendet man besser Bleicyanat und Ammoniumsulfat an. Zur raschen Darstellung kleiner Mengen Harnstoff sättigt man in der Kälte conc. wässrige Ammoniak mit Kohlenoxysulfid COS und schüttelt die Lösung mit in Wasser vertheilter Salpetersäure. Das vom Schwefelblei getrennte Filtrat hinterlässt beim Verdunsten Harnstoff. $2\text{NH}_3 = \text{NH}_2\text{COSNH}_2 = \text{NH}_2\text{CO.NH}_2 + \text{H}_2\text{S}$ (SCHMIDT, *B.* 10, 193).

Lange, quadratische Säulen. Spec. Gew. = 1,30 (BOEDEKER, *J.* 1860, 17); = 1,32 (SCHRÖDER, *B.* 12, 562). Schmelzp.: 132° (LIUBAWIN, *B.* 3, 305). Sehr leicht löslich in Wasser, erheblich weniger in kaltem Alkohol, leicht in heissem. Zerfällt beim Erhitzen wesentlich in NH_3 und Cyanursäure; daneben entstehen Biuret und Melanure $\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_2$. Aehnlich verläuft die Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid auf Harnstoff, bei der Cyanursäure, Cyansäure, Cyamelid, NH_3 und Melanurensäure gebildet wird (WELTZIEN, *A.* 107, 219). — Trocknes Chlor, in geschmolzenen Harnstoff geleitet, zerlegt ihn in Cyanursäure, NH_3 , NH_4Cl und Stickstoff (WÜRTZ, *A.* 64, 307). — Natriumhypobromit (oder Hypobromit) und salpetrige Säure zerlegen den Harnstoff in CO_2 , Stickstoff und Wasser. $\text{CO(NH}_2)_2 + 3\text{NaClO} = \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaCl} + \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{HCl}$; — $\text{CO(NH}_2)_2 + 2\text{NHO}_2 = \text{CO}_2 + \text{N}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$. — Harnstoff entwickelt mit Kali, in der Kälte, Ammoniak; beim Kochen mit Alkalien oder Säuren zerfällt er aber allmählich in CO_2 und NH_3 . Dieselbe Spaltung geht rasch vor sich, wenn man Harnstoff mit Wasser im zugeschmolzenen Rohr über 100° erhitzt. Beim Erhitzen von Harnstoff mit Alkohol im zugeschmolzenen Rohr werden Carbaminsäureester gebildet (BUNTE, *A.* 151, 18). Harnstoff zerfällt beim Erhitzen mit Alkohol und CS_2 auf 100° in CO_2 und Rhodanammonium (FLEURY, *A.* 123, 144). $2\text{CO(NH}_2)_2 + \text{CS}_2 = \text{CO}_2 + 2\text{NH}_4\text{CNS}$. Schwefelkohlenstoff und Harnstoff setzen sich bei 110° um in COS und Rhodanammonium (LADENBURG, *B.* 1, 273); auch bei Gegenwart von Alkohol entstehen wesentlich dieselben Produkte (COS und NH_4CNS) (LADENBURG, *B.* 2, 271). — Neutrale Kaliumpermanganatlösung oxydirt bei gewöhnlicher Temperatur gar nicht, und bei 100° nur sehr langsam auf Harnstoff. Angesäuertes Kaliumpermanganat reagirt bei 100° sehr lebhaft und entwickelt $\frac{1}{2}$ Vol. CO_2 auf je 1 Vol. Stickstoff (BÉCHAMP, *J.* 1856, 696). Eine angesäuerte $\frac{1}{100}$ No.

Alconlösung ist bei 100° ohne Wirkung auf Harnstoff (TIEMANN, PREUSSE, B. 12, vrgl. LANGBEIN, J. 1868, 294).

Der Harnstoff verbindet sich direkt mit Säuren, einigen Basen und mit Salzen. In Säuren verhält er sich wie eine einwerthige Base. Der Wasserstoff in den Amidgruppen kann durch Alkohol- und Säureradikale vertreten werden. Mit Aldehyden verknüpft sich der Harnstoff direkt und unter Wasserabscheidung. Beim Zusammenschmelzen von Harnstoff mit Amidosäuren entstehen, unter Entwicklung von NH_3 , sogen. Ura-
säuren.

Tabellen für das spec. Gewicht von Harnstofflösungen: SCHMIDT, Fr. 1, 242.

Nachweis von Harnstoff. Die conc. wässrige Harnstofflösung giebt mit Salpeter- und Oxalsäure krystallisirte Niederschläge. Uebergießt man ein Harnstoffkrystallen mit einem Tropfen fast concentrirter, wässriger Furfurolösung und fügt sogleich Tropfen Salzsäure (spec. Gew. = 1,10) hinzu, so entsteht sehr rasch eine violette Färbung, die nach einigen Minuten in purpurviolett übergeht (SCHIFF, B. 10, 774).

Quantitative Bestimmung des Harnstoffes. 1) Nach BUNSEN (A. 65, 875). Erhitzt Harnstoff mit ammoniakalischer Chlorbaryumlösung im Rohr auf 220—240° und wägt das gebildete Baryumcarbonat. Soll diese Methode auf Harn angewendet werden, so ist zu berücksichtigen, dass auch andere Harnbestandtheile (Kreatinin, Allantoin, Harnsäure u. s. w.) bei dieser Reaktion Ammoniumcarbonat, resp. BaCO_3 , liefern. Rechnet man daher nicht, das Baryumcarbonat zu wägen, man muss auch das gebildete Ammoniak bestimmen, und nur, wenn auf 1 Mol. CO_2 2 Mol. NH_3 erhalten werden, entspricht das Resultat genau dem Gehalte an Harnstoff. Man vermischt gleiche Volume der wässrigen Chlorbaryumlösung (gesättigte, wässrige Chlorbaryumlösung mit 10 ccm 30procentiger Natronlauge pro Liter), filtrirt nach einigen Minuten und titrirt das Filtrat mit $\frac{1}{10}$ Normalsäurelösung, während andere 15 ccm sofort in ein Reagenzglas eingeschlossen und 4 Stunden lang auf 220–230° erhitzt werden. Dann wird das gebildete Baryumcarbonat abfiltrirt, im Filtrate das freie Alkali mit Säurelösung titrirt (Alkaligehalt darf sich bei reinem Harnstoff nicht geändert haben) und dann das in dem Filtrate befindliche Ammoniak durch Kochen mit Kalilauge u. s. w. in gewöhnlicher Weise bestimmt. Das Baryumcarbonat wird gewogen und darin die Kohlensäure bestimmt, durch Zerlegen mit Salzsäure. Hierbei überzeugt man sich, ob ungelöstes Baryum zurückbleibt. In der salzsauren Lösung des Baryumniederschlags ist dann noch auf Kohlensäure zu prüfen (E. SALKOWSKI, B. 9, 719). Bemerkungen zu der Methode von BUNSEN: SCHULTZEN, NENCKI, Fr. 11, 326; TRESKIN, Fr. 11, 327.

Gasometrisch. Man übergießt den Harn mit bromirter Natronlauge (100 g NaOH in 250 ccm Wasser und dazu 25 g Brom (KNOP, Fr. 9, 226) und fängt den entwickelten Stickstoff über Wasser auf. Apparat hierzu: HÜFNER, J. pr. [2] 3, 1. Fehlerquellen: SCHLEICH, J. pr. [2] 10, 263. (Im Harn entwickeln auch andere Bestandtheile wie NaBrO Stickstoff). Wendet man stets einprocentige Harnstofflösungen an, so lässt sich der Harnstoffgehalt (im Harn) durch folgende Formel berechnen:

$$h = \frac{v \cdot b - b_1}{760(1 + \alpha \cdot t)} \cdot 354,3$$

— das abgelesene Volumen Stickstoff bei der Temperatur t° und dem Barometerdruck b bedeutet; b_1 — Tension des Wasserdampfes; α — der Ausdehnungskoeffizient 0,00366. Enthält der Harn mehr als 1% Harnstoff, was durch einen vorläufigen Versuch ermittelt werden kann, so ist derselbe entsprechend zu verdünnen (HÜFNER, H. 1, 350). Nach FENTON (J. 1, 1293) sollen mit Natriumhypochlorit genauere Resultate erhalten werden, als mit Natriumhypobromit. Nur darf das Hypochlorit kein freies Alkali enthalten, sondern Natriumcarbonat. Bei Gegenwart freien Alkalis entsteht nämlich Cyanat: $2\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + 10 + 2\text{NaOH} = \text{N}_2 + 2\text{NaCNO} + 3\text{NaCl} + 5\text{H}_2\text{O}$.

Nach LIEBIG (A. 85, 289). Aus einer verdünnten Harnstofflösung (Harn) wird durch verdünnte Quecksilbernitratlösung aller Harnstoff gefällt. Der Niederschlag enthält auf 1 Thle. Harnstoff 2 Atome Quecksilber. Um den Moment der völligen Ausfällung zu beobachten, versetzt man eine Probe der Flüssigkeit mit Soda-Lösung. So lange noch Harnstoff in Lösung ist, bildet sich ein weißer Niederschlag; ist aller Harnstoff ausgefällt, erzeugt Soda einen gelben Niederschlag von basischem Quecksilbersalz. Theoretisch genügt zum Ausfällen von 1 Thle. Harnstoff 7,2 Thle. HgO ; die Endreaktion (gelber Niederschlag mit Soda) tritt aber erst ein, wenn auf 1 Thle. Harnstoff 7,72 Thle. HgO zugebracht sind. Als Normallösung benutzt man eine Lösung von 71,48 g Quecksilberoxyd von 77,2 g HgO in Salpetersäure, verdünnt auf 1 Liter. Oder man wägt 96,855 g Natriumcyanat ab, fällt mit verdünnter Natronlauge und löst das gefällte Oxyd, nach dem Abwaschen, in der nöthigen Menge Salpetersäure. Die Lösung wird auf 1 Liter verdünnt. 1 ccm. der Quecksilberlösung entspricht dann 10 mg Harnstoff. — Da Phos-

phosphorsäure stets im Harn vorkommt und dieselbe mit Quecksilbernitrat eine Fällung erzeugt, so muss sie zunächst entfernt werden. 40 ccm Harn mit 20 ccm Barytlösung (1 Vol. Baryumnitratlösung und 2 Vol. kalt gesättigtes Barytwasser) versetzt, der Niederschlag durch ein trocknes Filter filtrirt und Filtrat 15 ccm (= 10 ccm Harn) zum Titriren verwendet. (Enthält der Harn viel Phosphorsäure, Schwefelsäure oder Ammoniumcarbonat, so muss natürlich ein größeres Volumen Barytlösung zugesetzt werden). Enthält der Harn mehr als 2% Harnstoff, so ergibt Titrirung ein zu geringes Resultat und muss daher der Harn zuvor entsprechend verdünnt werden. (Die erste Titrirung ist dann nur als Vorversuch zu betrachten). Enthält der Harn weniger als 2% Harnstoff, so giebt die Titrirung ein etwas zu hohes Resultat. zieht dann von der Summe der verbrauchten ccm Quecksilberlösung 0,1 ccm 5 ccm Quecksilberlösung, die man weniger als 30 ccm verbraucht, ab. (Beispiel: Harn verbrauchten 25 ccm Quecksilberlösung, also 5 ccm weniger als 30 ccm, der corrigirter Quecksilberverbrauch = $25,0 - 0,1 = 24,9$ ccm). — Nach PFLÜGER (*Fr.* 1) ist diese Correktion ungenau und wird von ihm durch ein anderes Verfahren ersetzt. — Enthält der Harn Kochsalz ($1 - 1\frac{1}{2}\%$), so setzt dieses sich mit Quecksilbernitrat Salpeter und Sublimat; Sublimat fällt aber eine schwach saure Harnstofflösung. Es muss daher das Chlor vorher ausgefällt werden. Zu diesem Zweck ermitteln den Chlorgehalt des Harns durch Titriren mit Silberlösung (29,075 g AgNO_3 im 100 ccm setzt zu dem mit Barytlösung vermischten, filtrirten und mit HNO_3 angesäuerten die erforderliche Menge Silberlösung, filtrirt und bestimmt im Filtrat den Harnstoff mit Quecksilberlösung. — Oder man verfährt nach der Vorschrift von RAUTENBERG (*A.* 13). Einen Gehalt des Harns an Albumin entfernt man durch Erhitzen des mit Essigsäure angesäuerten Harns. Kommt in Harn Ammoniumcarbonat vor (Zersetzungspunkt des Harnstoffes), so versetzt man denselben mit Barytlösung und erwärmt, bis alles entweicht. Specielleres über Harnstoffbestimmung siehe: NEUBAUER, u. VOGEL, Anleitung zur Analyse des Harns.

Verbindungen des Harnstoffes mit Säuren. $2\text{CH}_4\text{N}_2\text{O} \cdot \text{HCl}$. Zerfließliche Massen. (DESSAIGNES, *J.* 1854, 677). — $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O} \cdot \text{HCl}$. Sehr zerfließliche, blättrige Massen. 2 beim Lösen in Wasser in HCl und freien Harnstoff (ERDMANN, KRUTSCH, *J. pr.* 25). Zerfällt beim Erhitzen in Salmiak und Cyanursäure. — $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O} \cdot \text{NH}_4\text{O}_3$. Rhombische Krystalle (MARIGNAC, *J.* 1855, 729). Wenig löslich in Wasser und Alkohol, sehr wenig in conc. Salpetersäure. — Entwickelt bei 140° ein Gemenge von 2 Vol. Kohlensäure und 1 Vol. Stickoxyd und hinterlässt Ammoniumnitrat, neben unzersetztem salpetersaurem Harnstoff. $4(\text{CH}_4\text{N}_2\text{O} \cdot \text{NH}_4\text{O}_3) \rightarrow 2\text{CO}_2 + \text{N}_2\text{O} + 2\text{CH}_4\text{N}_2\text{O} + 3\text{NH}_4\text{NO}_3$ (PELOUZE, *A.* 44, 106). Daneben entsteht Cyanursäure (WIEDEMANN, *A.* 68, 324). — $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O} \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$. Rhombische Krystalle (LEHMAN, *J.* 1866, 722). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aether. Entwickelt beim Erhitzen CO_2 und NH_3 und hinterlässt Metaphosphorsäure. Wird von MgSO_4 und nur nach dem Zusatz von NH_3 gefällt (BIRNBAUM, SCHMELTZER, *Z.* 1869, 207). — $3\text{CH}_4\text{N}_2\text{O} \cdot 2\text{H}_3\text{PO}_4$. Wurde zufällig erhalten. Krystalle. Zerfällt leicht in Harnstoff und die freie saure Verbindung. Die wässrige Lösung scheidet beim Erwärmen Cyanursäure ab (BIRNBAUM, SCHMELTZER).

Verbindungen des Harnstoffes mit organischen Säuren: HLASIWANSKY, *J.* 1856, 698; LOSCHMIDT, *J.* 1866, 656. — Trichloressigsaurer Harnstoff $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O} \cdot \text{C}_3\text{H}_3\text{Cl}_3\text{O}_4$. Tafeln (aus absol. Alkohol) (CLERMONT, *J.* 1873, 536). — Oxalsaurer Harnstoff $2\text{CH}_4\text{N}_2\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$. Monokline Tafeln (LOSCHMIDT, *J.* 1866, 376). Löslich in 23 Thln. Wasser von 15° bis 60,5 Thln. Weingeist (spec. Gew. = 0,833) bei 16° (BERZELIUS). Entwickelt beim Erhitzen CO , CO_2 , NH_3 und hinterlässt Cyanursäure. — $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$. Bildung. Bei der Einwirkung von chloriger Säure auf Harnstoff (LIUBAWIN, *A. Spl.* 8, 83). — Krystalle. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, besser in heißem. — Bernsteinsaurer Harnstoff $2\text{CH}_4\text{N}_2\text{O} \cdot \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$. Monokline Säulen (L.), Schmelzp.: 145° (H.). — Fumarsaurer Harnstoff $2\text{CH}_4\text{N}_2\text{O} \cdot \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$. Monokline Prismen (L.). — Maleïnsaurer Harnstoff 1) $2\text{CH}_4\text{N}_2\text{O} \cdot \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$. Monokline Säulen (L.); — $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O} \cdot \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$. Kurze, dicke, monokline Säulen (L.). — Äpfelsaurer Harnstoff $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O} \cdot \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5$. Sechseckige, monokline Tafeln (L.). — Weinsaurer Harnstoff $2\text{CH}_4\text{N}_2\text{O} \cdot \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$. Sechseckige, rhombische Prismen (L.). — $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O} \cdot 2\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ (H.). — Citronensaurer Harnstoff $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$. Krystalle (L.). — $2\text{CH}_4\text{N}_2\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$. Sechseckige, trikline Säulen (L.). — Cyanursaurer Harnstoff $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O} \cdot \text{C}_3\text{N}_3\text{H}_3\text{O}_3$. Bildung. Aus Harnstoff und Cyanursäure (KODWISS, *P.* 19, 11; WIEDEMANN, *A.* 68, 326). Entsteht in kleiner Menge bei der Einwirkung von P_2O_5 auf Harnstoff (WELT, *A.* 132, 220). — Sehr kleine, monokline Nadeln.

Verbindungen des Harnstoffes mit Basen und Salzen: NEUBAUER, KERNE, *J.* 101, 337; WERTHER, *J. pr.* 35, 5. — $\text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$. Quadratische Tafeln oder Nadeln. Zerfließlich. Wird von reinem Wasser theilweise zersetzt (DESSAIGNES, *J.* 1857, 545); — $2\text{N}(\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}) + \text{CH}_4\text{N}_2\text{O} \cdot \text{HCl}$. Bildung. Beim Auflösen von Harnstoff in Natriumhypochlorit

ung (BECKMANN, *J.* 91, 367). — Große Blätter. Löslich in Aetheralkohol. $O + H_2O$. Schiefe, rhombische Säulen. Zerfließlich. Schmelzp.: $60-70^\circ$. Durch Hol wird der Verbindung Harnstoff entzogen (W.). $NaNO_3 \cdot CH_4N_2O + H_2O$. (W.). — $Mg(NO_3)_2 \cdot 4CH_4N_2O$ (W.). — $Ca(NO_3)_2 \cdot 6CH_4N_2O$ (W.). — $ZnCl_2 \cdot 2CH_4N_2O$. Kleine Krystalle (N., K.). — $CdCl_2 \cdot CH_4N_2O$. Nadeln. Aeußerst löslich in Wasser, absolutem Alkohol (N., K.). — $HgO \cdot CH_4N_2O$. *Darstellung*. Durch Eintragen in eine heiße Harnstofflösung (DESSAIGNES, *J.* 82, 232). — Pulver oder Krusten, 289.; — $3HgO \cdot 2CH_4N_2O$. *Darstellung*. Durch Fällen von $HgCl_2$ mit einer Harnstoff- und Kali-Lösung (LIEBIG). — Der dicke, weiße, gelatinöse Niederschlag wandelt sich mit Wasser in ein gelbes, körniges Pulver um, das beim Trocknen rötlich- $2HgO \cdot CH_4N_2O$. *Darstellung*. Durch Fällen von $Hg(NO_3)_2$ mit einer alkalischen Harnstofflösung. Der etwas gelatinöse weiße Niederschlag wird beim Kochen zu einem sandigen Pulver. — $HgCl_2 \cdot CH_4N_2O$. Platte Krystalle. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser; kochendes Wasser zersetzt. Leichter löslich in siedendem, absolutem Alkohol. Gibt mit Salpetersäure oder Oxalsäure keinen Niederschlag (W.). — $HgO \cdot CH_4N_2O$. *Bildung*. Beim Eingießen einer Lösung von salpetersaurem Harnstoff in eine mit Salpetersäure versetzte, mäßig verdünnte Lösung von $Hg(NO_3)_2$ (LIEBIG). — Krystallinischer Niederschlag durch kochendes Wasser zersetzt; — $3HgO \cdot 2CH_4N_2O \cdot HNO_3$. *Darstellung*. Durch Eintragen einer Harnstofflösung in eine verdünnte Lösung von Quecksilbernitrat, so lange ein weißer Niederschlag bildet, und lässt den Brei bei $40-50^\circ$ stehen, so verwandelt sich der Brei in sechseckige Blättchen (LIEBIG). — Das Salz wurde nur gemengt erhalten mit Quecksilberverbindungen; — $2HgO \cdot (CH_4N_2O \cdot HNO_3)$. *Bildung*. Durch Fällen sehr verdünnter Lösungen von Harnstoff und Quecksilbernitrat (LIEBIG). — Körniges Pulver. Auf dieses Niederschlags beruht das LIEBIG'sche Verfahren der Harnstofftitration. — $SnCl_4 + H_2O$. Orangefarbene Prismen oder Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, Aether; — $2CH_4N_2O \cdot HCl \cdot AuCl_3$. Gelbe, feine Nadeln. Aeußerst leicht löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol, wenig in Aether (HEISTZ, *J.* 202, 264). — $(CH_4N_2O)_2 \cdot 2H_2O$. Zerfließliche, gelbe Tafeln. Aeußerst löslich in Wasser und absolutem Alkohol, schwerer in Alkohol (HEISTZ, *J.* 198, 91). — $PdCl_2 \cdot 2CH_4N_2O$. *Bildung*. Beim Fällen von Harnstoff mit Palladiumchlorür (DRECHSEL, *J. pr.* [2] 20, 469). — Bräunlichgelbes Krystallpulver. Löslich in kaltem Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol und in conc. Harnstofflösung (Palladium vom Platin). — $CuCl_2 \cdot 2CH_4N_2O$. Kleine blaue Krystalle. Löst sich in Wasser mit Bildung eines weißlichen Pulvers (N., K.). — $CH_4N_2O \cdot Ag_2O$. *Bildung*. Durch Auflösen von Silberoxyd in Harnstoff (LIEBIG, *J.* 85, 293); durch Fällen einer Lösung von $AgNO_3$ mit Natron (MULDER, *Z.* 6, 1019). — Der anfangs gallertige Niederschlag wird beim Stehen consistenter. Unlöslich in Wasser und Natronlauge, löslich in NH_4OH . Erwärmen mit Wasser in Harnstoff und Silberoxyd; — $AgNO_3 \cdot CH_4N_2O$. Große, rhombische Säulen. Zerfällt bei längerem Kochen mit Wasser unter Bildung von Silber-

Fund Isocyansäureäther $C_2H_5N_2O$ = $2C_2H_5NCO + CH_4N_2O$. *Bildung*. Durch Einwirkung von Aethyl- und Harnstoff bei 100° (HOFMANN, *J.* 1861, 700). — Seidenfadenförmig. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem, in Alkohol, in kalter Kalilauge. Zerfällt beim Kochen mit Kali in NH_3 , CO_2 und Aethyl-Isocyanat. GARTNER (1868) erhielt Isocyanat auch aus Isopropionitril C_3H_7NC mit Silberoxyd. Derselbe siedet über 200° und löst sich in Wasser und Alkohol.

Isocyanat CH_3N_2O = $NH_2 \cdot CH \cdot NH_2$. *Bildung*. Aus Hydroxylamin und Blausäure $CN \cdot H$ = CH_3N_2O (LOSSEN, SCHIFFERDICKER, *J.* 106, 295). *Darstellung*. Eine Hydroxylaminlösung bleibt 18 Stunden lang mit starker Blausäure stehen und wird dann concentrirt. — Rhombische Säulen aus Alkohol. Schmilzt unter theilweiser Zersetzung bei $104-105^\circ$. Leicht löslich in Wasser, die Lösung reagirt stark alkalisch. Schwer löslich in kaltem, leichter in warmem absolutem Alkohol. Erzeugt in Gegenwart von Cu^{++} , Pb^{++} und Quecksilbersalzen Niederschläge. Scheidet aus $AgNO_3$ Silber aus. Gibt mit Eisenchlorid eine braune Färbung. Zerfällt bei 140° in CO_2 , NH_3 und Ammelid $C_2H_4N_2O$. Beim Kochen mit 1 Thl. Wasser entstehen NH_3 , CO_2 , Stickstoff, Biuret, Harnstoff; beim Kochen mit 15 Thln. Wasser treten hauptsächlich Ameisensäure, Harnstoff auf. Verbindet sich mit Säuren; die Salze sind aber sehr unbeständig und zerfallen in der Wärme. Erwärmt man Isocyanat mit verdünnten Säuren, so zerfällt es in Ameisensäure, NH_3 und Hydroxylamin. $CH_3N_2O + H_2O$ = $CH_3O \cdot NH_2 + H_2O$. Mit Chlorbenzoyl C_6H_5OCl entsteht Dibenzhydroxamsäure $NH \cdot C_6H_5 \cdot O \cdot O \cdot C_6H_5$. Isocyanatlösung gibt mit $HgCl_2$ einen hellgelben, flockigen Niederschlag, der mit Zeit dichter und dunkelgelb wird. Verpufft beim Erhitzen. Leicht löslich in HCl .

$\text{CH}_4\text{N}_2\text{O} \cdot \text{HCl}$. Aeufserst zerfließliche, rhombische Tafeln. Schmelzpt.: 60° . Leicht löslich in absolutem Alkohol. — $(\text{CH}_4\text{N}_2\text{O})_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$. Nadeln, sehr leicht löslich in Wasser. — S. Oxalat $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$. Flache Prismen, in Wasser ziemlich schwer löslich. — Das neue Oxalat wurde nicht rein erhalten; es ist leichter löslich als das saure Salz. — P. $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_3\text{O}$. Gelbe Prismen, ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Hydroxylharnstoff $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}_2 = \text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}(\text{OH})$. *Bildung.* Aus Cyan und Hydroxylamin. $\text{NH}_3\text{O} + \text{CNHO} = \text{CH}_4\text{N}_2\text{O}_2$ (DRESLER, STEIN, A. 150, 24). *Darstellung.* Man löst salpetersaures Hydroxylamin in 2–3 Vol. absoluten Alkohols, auf -10° bis -15° ab, setzt allmählich eine conc. wässrige Lösung von Kalium hinzu und filtrirt vom Salpeter ab. Zum Filtrat setzt man Aether und, wenn dadurch wässrige Schicht und keine Krystalle ausfallen, noch absoluten Alkohol hinzu. Man verdunstet den Aether bei gelinder Wärme und krystallisirt den Hydroxylharnstoff aus Alkohol.

Kleine Nadeln. Schmelzpt.: $128-130^\circ$. Zerfällt bei längerem Schmelzen in NH_3 und Harnstoff. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in heissem Alkohol, wenig in kaltem. Reducirt, in der Wärme, Silberlösung mit Spiegelbildung. Reducirt Siedehitze, Quecksilberoxyd zu Metall. Scheidet aus FEHLING'scher Lösung Cu , giebt mit Eisenchlorid eine intensiv blauviolette Färbung, welche beim Kochen auf Zusatz von Säuren, verschwindet. Wird von Säuren schon in der Kälte zersetzt.

Verbindungen mit Basen: HODGES, A. 182, 214. — $\text{K} \cdot \text{CH}_3\text{N}_2\text{O}_2 \cdot \text{CH}_4\text{N}_2\text{O}_2$. *Bildung.* Durch Fällen einer Lösung von Hydroxylharnstoff in absolutem Alkohol mit einer Lösung von KOH in absolutem Alkohol. — Sehr hygroskopisches Krystallpulver. — $2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2 \cdot \text{Pb} \cdot \text{CH}_3) + \text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$. *Bildung.* Durch Versetzen einer wässrigen Lösung des Natriumsalzes mit Zucker. — Kleine Krystalle. — $4(\text{Cu} \cdot \text{CH}_3\text{N}_2\text{O}_2) + \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$. Dunkelolivengrüner Niederschlag.

Findet die Einwirkung der Cyansäure auf Hydroxylamin nicht in der Kälte statt, wird wenig oder gar kein Hydroxylaminharnstoff gebildet, sondern gewöhnlicher Harnstoff, Hydroxylbiuret und ein Salz $\text{K} \cdot \text{C}_4\text{H}_9\text{N}_6\text{O}_6$ (DRESLER, STEIN, A. 150, 248).

Hydroxylbiuret $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_3 = \text{NH}_3\text{O} + 2\text{CNHO}$. *Darstellung.* Nicht sehr lösliche Verbindungen von schwefelsaurem Hydroxylamin und Kaliumcyanat werden vermischt, mit Alkohol gefällt und das Filtrat auf dem Wasserbade concentrirt. Durch Aether wird aus dem Filtrat eine ölige Schicht abgeschieden. Die ätherische Schicht hebt man ab, destillirt den Aether zum Theil ab und verdunstet den Rest über Schwefelsäure.

Mikroskopische, vierseitige Prismen. Schmelzpt.: 134° . Leicht löslich in heissem Wasser, wenig in kochendem absoluten Alkohol, unlöslich in Aether. Giebt mit Silberlösung, beim Erwärmen, einen weissen, flockigen Niederschlag; ammoniakalische Silberlösung wird beim Erwärmen unter Spiegelbildung reducirt. Reducirt HgO in FEHLING'scher Lösung. Giebt mit CuO ein hellgrünes, in mikroskopischen Nadeln krystallisirendes Salz. — Zerfällt mit verdünnter Salzsäure schon in der Kälte in Hydroxylharnstoff, CO_2 und Ammoniak. $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_3 = \text{CH}_4\text{N}_2\text{O} + \text{CNOH}$. — Eisenchlorid zeigt keine Färbung.

Salz $\text{K} \cdot \text{C}_4\text{H}_9\text{N}_6\text{O}_6$. Wurde einmal aus Hydroxylaminnitrat und Kaliumcyanat erhalten, als das alkoholische Filtrat vom Salpeter nicht sofort mit Aether gefällt wurde, sondern eine Nacht über, bei Sommerwärme, gestanden hatte. — Mikroskopische Nadeln. Sehr wenig löslich in kochendem Alkohol (von 90°). Giebt mit Eisenchlorid eine intensive kirschrothe Färbung.

Substituirte Harnstoffe. 1. Derivate mit einwerthigen Alkoholradikalen. Die alkylierten Harnstoffe entstehen: 1) durch Umwandlung der cyansauren Salze in Alkoholbasen in der Wärme. $\text{CNHO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5(\text{NH}_2) = \text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)$. (Bei den Darstellungen verwendet man Kaliumcyanat und das Sulfat der entsprechenden Base.) 2) Durch direkte Vereinigung von Isocyansäureäthern $\text{CO} \cdot \text{NR}$ mit Ammoniak oder Alkoholbasen. $\text{CONC}_2\text{H}_5 + \text{NH}_2(\text{CH}_3) = \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{H} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}(\text{CH}_3)$. — Beide Reaktionen gelingen aber nur mit primären oder sekundären Alkoholbasen. — 3) Bei der Einwirkung von Wasser auf Isocyansäureäther. $2\text{CO} \cdot \text{NC}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2 + \text{CO} \cdot \text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)$ und $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2 + \text{CO} \cdot \text{NC}_2\text{H}_5 = \text{CO}(\text{NHC}_2\text{H}_5)_2$. Manche Isocyansäureäther liefern bei der Einwirkung von Kali substituirte Harnstoffe, anstatt dadurch in CO_2 und Alkoholbase zu zerfallen. — 4) Bei der Einwirkung von $\text{CO} \cdot \text{Cl}_2$ auf Imide. $2\text{NH}(\text{CH}_3)_2 + \text{CO} \cdot \text{Cl}_2 = \text{CO}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2 + 2\text{HCl}$. — Die substituirten Harnstoffe mit einem aromatischen Alkoholradikal entstehen sehr leicht beim Erhitzen von Harnstoffen mit aromatischen Basen: $2\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 + \text{CO}(\text{NH}_2)_2 = \text{CO}(\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2 + 2\text{NH}_3$. Sogar Ammoniumsäuren verbinden sich in dieser Weise mit Harnstoff: $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{H} + \text{CO}(\text{NH}_2)_2 = \text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{H} + \text{NH}_3$. — Die alkylierten Harnstoffe sind, mit Ausnahme der tetrasubstituirten Derivate $\text{CO}(\text{NR})_2$, fest. Ihre Löslichkeit in Wasser nimmt mit steigendem Kohlenstoffgehalt des Alkyls ab. Die zwei- und dreifach alkylierten Harnstoffe $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NHC}_2\text{H}_5 \dots]$ verflüchtigen sich unzersetzt; die anderen zerfallen

hitzen unter Bildung von NH_3 , Cyanursäure u. s. w. Beim Kochen mit Alkalien fallen sie in CO_2 und NH_3 , resp. Alkoholbasen. Sekundäre Harnstoffe von der Form $\text{N}(\text{NH}_2)_2\text{R}$ geben mit salpetriger Säure Nitrosoderivate $\text{NHR}(\text{CO}(\text{N}(\text{NO})\text{R}))$. Primäre und sekundäre Harnstoffe ($\text{CO}(\text{N}(\text{H}_2)\text{R})$ und $\text{CO}(\text{N}_2\text{H}_4\text{R})$) verbinden sich mit Säuren ($\text{HO} \cdot$), die tertiären $\text{CO}(\text{N}_2\text{HR})$ und quaternären $\text{CO}(\text{N}_2\text{R})$ nicht. — Alkylierte Harnstoffe: WÜRTZ, *Répert. chim. pure*, (1862) 4, 199.

Methylharnstoff $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2\text{O} = \text{NH}_2\text{CO}(\text{NHCH}_3)$. *Bildung.* Aus NH_3 und Isoocyan säuremethyläther (W.). Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. $\text{H}_2\text{N}_2\text{O} \cdot \text{HNO}_3$. Das Oxalat ist ein krystallinischer Niederschlag.

Dimethylharnstoff $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O} = (\text{CO})(\text{NHCH}_3)_2$. *Bildung.* Aus Methylamin und H_2NCO oder bei der Einwirkung von kaltem Wasser auf Isoocyan säuremethyläther (V.). Schmelzpt.: 99,5–102,5°; Siedep.: 268–273° (cor.). — $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O} \cdot \text{HNO}_3$. Zerfließliche Krystalle.

Tetramethylharnstoff $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O} = (\text{CO}(\text{NCH}_3))_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von OCl_2 in eine Benzollösung von überschüssigem Dimethylamin (MICHLER, ESCHERICH, l. 12, 1164). — Flüssig. Siedep.: 175–177°. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Aethylharnstoff $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{O} = \text{NH}_2\text{CO}(\text{NHCH}_2\text{CH}_3)$. *Bildung.* Aus Isoocyan säureäthyläther und NH_3 oder aus Aethylaminsulfat und Kaliumcyanat (W.; LEUCKART, *J. pr.* 2, 11). Monokline Prismen. Schmelzpt.: 92°. Spec. Gew. = 1,213 bei 18° (LEUCKART). Zerfließlich. Ungemein löslich in Wasser, kaltem Alkohol, CHCl_3 , siedendem Benzol und S_2 . Unlöslich in absolutem Aether (L.). — Entwickelt beim Erhitzen NH_3 und wenig Aethylamin und hinterlässt einen Rückstand von Diäthylecyanursäure. Zerfällt mit salpetriger Säure oder mit Natriumhypochlorit in Alkohol, Stickstoff und CO_2 . — Beim Verdampfen der wässrigen Lösung von Aethylharnstoff mit AgNO_3 hinterbleibt Silbercyanat (L.). — $2\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{O} \cdot \text{HCl}$ (L.). — $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{O} \cdot \text{HNO}_3$. Wird nur aus sehr conc. Lösungen von Aethylharnstoff durch HNO_3 gefällt. Schmilzt unter 60° (L.). — $2\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{O} \cdot \text{O}(\text{HCO}_2)_2$. Tafeln. $(\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{O})_2\text{Hg}$. Kleine Nadeln, fast unlöslich in kaltem Wasser (LEUCKART).

Aethylsemicarbazid $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_4\text{O} = \text{NH}_2\text{CO}(\text{N}(\text{H})(\text{CH}_2\text{CH}_3))$. *Darstellung.* Man erhitzt conc. wässrige Lösungen von Kaliumcyanat und salzsaurem Aethylhydrazin $\text{N}_2\text{H}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{HCl}$ zueinander, lässt erkalten, versetzt mit festem Kali und schüttelt mit CHCl_3 aus (E. FISCHER, *J.* 2, 284). — Feine Blättchen. Schmelzpt.: 105–106°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aether und in conc. Alkalien. Wird von salpetriger Säure sofort zerstört. Reduciert HgO und Fehling'sche Lösung erst in der Wärme.

Diäthylharnstoff $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}$. 1) Symmetrischer. $(\text{CO})(\text{NHCH}_2\text{CH}_3)_2$. *Bildung.* Aus Wasser und Isoocyan säureäthyläther oder aus Aethylamin und Isoocyan säureäthyläther (WÜRTZ). Triäthylbiuret zerfällt bei der Destillation in Diäthylharnstoff und Isoocyan säureäthyläther. $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2 = \text{C}_4\text{H}_8\text{NCO} + \text{C}_2\text{H}_5\text{NCO}$ (LAMPERT, HARN, l. 100, 105). Prismen. Schmelzpt.: 112,5° (W.); 106° (L., H.); 107,5–110° (ZORRA, *J.* 2, 102); Siedep.: 263° (cor.) (W.). Spec. Gew. = 1,0415 (SCHRÖDER, *B.* 13, 104). Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether. Absorbiert Salzsäuregas unter Erwärmung und verwandelt sich in eine dickflüssige Masse, die bei der Destillation in salzsaures Aethylamin und salzsauren Isoocyan säureäthyläther zerfällt (L., H.).

$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O} \cdot \text{HNO}_3$. Sehr zerfließliche Prismen.

Nitrosodiäthylharnstoff. $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2 = \text{NH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{CO}(\text{N}(\text{NO})(\text{CH}_2\text{CH}_3))$. *Bildung.* Bei Einwirkung von salpetriger Säure auf Diäthylharnstoff (ZORRA, *J.* 179, 192).

Darstellung. Man löst 50 g Diäthylharnstoff in 200 g Wasser und 75 g H_2SO_4 kühlt ab und allmählich die theoretische Menge NaNO_2 hinzu. Der meiste Nitrosoharnstoff fällt als rothbraunes Oel aus; den Rest gewinnt man durch Ausschütteln mit Aether (E. FISCHER, *J.* 199, 134). — Tafeln. Schmelzpt.: 5°. Wenig löslich in Wasser. Zersetzt sich schon unter heftig unter Bildung von Isoocyan säureäther, Stickstoff und Aethylen. $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2 = \text{C}_4\text{H}_8\text{NCO} + \text{N}_2 + \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O}$. Kalilauge wirkt heftig ein. — Giebt mit Phenol und Schwefelsäure die Nitrosoreaktion.

2) **Diäthylsemicarbazid** $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O} = \text{NH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{CO}(\text{N}(\text{NH}_2)(\text{CH}_2\text{CH}_3))$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Nitrosodiäthylharnstoff mit Zinkstaub und Essigsäure in alkoholischer Lösung (E. FISCHER, *J.* 199, 284). Krystallisiert schwer. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Wird von salpetriger Säure sofort zerstört. Reduciert Fehling'sche Lösung erst in der Wärme. Zerfällt bei längerem Kochen mit conc. Salzsäure glatt in CO_2 , Aethylamin und Aethylhydrazin $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}(\text{NH}_2)$. — Einsaurige Base. — $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O} \cdot \text{HCl}$. Feine Nadeln. Leicht löslich in Wasser und heissem Alkohol. — $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O} \cdot \text{HCl} \cdot \text{PtCl}_4$. Schwer löslich in Alkohol.

3) **Unsymmetrischer Diäthylharnstoff** $\text{NH}_2\text{CO}(\text{NCH}_2\text{CH}_3)$. *Bildung.* Aus Aethylaminsalz und Kaliumcyanat (VOLHARD, *J.* 119, 300). Während der symmetrische

Diäthylharnstoff beim Behandeln mit Alkalien, in CO_2 und Aethylamin zerfällt, wie unsymmetrische Harnstoff dadurch in CO_2 , NH_3 und Diäthylamin gespalten.

a-Diäthylsemicarbazid $\text{C}_5\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O} = \text{NH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$. *Bildung.* Aus Diäthylhydrazin $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}\cdot\text{NH}_2$ und Cyansäure (E. FISCHER, A. 199, 312). — *Darstellung.* Diäthylhydrazin wird mit HCl neutralisirt und die Lösung mit überschüssigem Kaliumcyanid kochen. Beim Erkalten krystallisirt das meiste Diäthylsemicarbazid aus; den Rest gibt man durch Zusatz von festem Aetzkali. — Feine lange Prismen (aus Alkohol). Schmp. 149° . Sehr leicht löslich in Alkohol und in heißem Wasser, fast unlöslich in Aether in conc. Alkalien. Reducirt, selbst beim Kochen, nur sehr langsam Fehling'sche Lösung. — $(\text{C}_5\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}\cdot\text{HCl})_2\cdot\text{PtCl}_4$. Feine gelbe Nadeln, sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol.

Nitrosodiäthylsemicarbazid $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_2 = \text{NH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{N}(\text{NO})\cdot\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$. *Bildung.* Beim Versetzen einer Lösung von 1 g Diäthylsemicarbazid in 2,5 g Schwefelsäure (20%) und 10 g Wasser mit (1 Mol.) Natriumnitrit (FISCHER). — Gelbe Blättchen. Setzt sich sehr bald beim Aufbewahren. Ziemlich schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Wird von verdünnten Säuren bei gelindem Erwärmen total zersetzt. Noch leichter wirkt verdünnte Kalilauge ein, welche momentan Zersetzung in NH_3 , Diäthylamin und Stickoxydul bewirkt.

Triäthylharnstoff $\text{C}_7\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O} = \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)$. *Bildung.* Aus Isocyan säureäthyläther und Diäthylamin (WÜRTZ). Entsteht nicht aus Triäthylamin und Isocyanäuredampf (HOFMANN, J. 1862, 334). — Krystalle. Schmelzp.: 63° (H.); Siedep.: 235° (W.). Verbindet sich nicht mit Säuren; giebt auch keine Doppelsalze mit Platin- oder Goldchlorid.

Teträthylharnstoff $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O} = \text{CO}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von COCl_2 in eine Lösung von Diäthylamin in Ligroin (MICHLER, B. 8, 1664). Entsteht aus Kaliumcyanat und Teträthyliumsulfat $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]_2\text{SO}_4$ (BRÜNING, A. 104, 201); auch nicht durch Anlagern von Triäthylamin an Isocyan säureäther gebildet werden (HOFMANN, J. 1862, 335). — Flüssig. Siedep.: 205° . Löslich in Säuren und daraus mit Alkalien fällbar.

Methyläthylharnstoff $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O} = \text{NH}(\text{CH}_3)\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)$. *Bildung.* Aus Aethylamin und Isocyan säureäthyläther (WÜRTZ). — Schmelzp.: $52-53^\circ$, Siedep.: 266° .

Beim Erhitzen von Aethylcarbaminsäureester mit Methylamin auf 200° entsteht ein Methyläthylharnstoff, der sehr zerfließliche, lange Nadeln bildet, bei 52° schmilzt, sich leicht in Alkohol, aber gar nicht in absolutem Alkohol löst. Durch Erhitzen von Methylcarbaminsäureester $\text{NH}(\text{CH}_3)\cdot\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ mit (in Holzgeist gelöst) Aethylamin entsteht ein schwieriger krystallisirender Methyläthylharnstoff, der bei 75° schmilzt. Nach öfterem Erhitzen schmelzen beide Harnstoffe bei $92-112^\circ$ (SCHREIBER, J. pr. [2] 22, 359).

Isobutylpseudobutylharnstoff $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O} = \text{C}(\text{CH}_3)_3\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}[\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)]_2$. *Bildung.* Aus Pseudobutylisocyanat $\text{CO}\cdot\text{N}\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_3$ und Isobutylamin (BRAUNER, A. 1875). — Schmelzp.: 163° .

Dipseudobutylharnstoff $\text{CO}\cdot\text{NH}[\text{C}(\text{CH}_3)_3]_2$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Wasser, Kali oder Pseudobutylamin auf Isocyan säurepseudobutyläther (BRAUNER, A. 1875). — Schmelzp.: 242° .

Amylharnstoff $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}$. 1) Isoamylharnstoff $\text{NH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)_2$. *Bildung.* Aus Isoamylisocyanat und NH_3 (CUSTER, B. 12, 1330). — Strahlige Krystalle. Schmelzp.: $89-91^\circ$. Schwer löslich in Wasser. Das Nitrat ist schwer löslich in Wasser.

Für einen (unreinen?) Isoamylharnstoff hat WÜRTZ (A. 139, 330) den Schmelzpunkt gegeben; von demselben löste sich 1 Thl. in 28,1 Thl. Wasser von 27° .

2) Amylharnstoff mit tertiärem Amyl $\text{NH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_3\cdot\text{C}_2\text{H}_5$. *Bildung.* Aus dem Jodür des tertiären Amyls $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{J}$ und Silbercyanat wird der Aether $\text{CO}\cdot\text{N}\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_3\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ dargestellt und dieser mit Ammoniak geschüttelt (WÜRTZ, A. 139, 328). — Nadeln. Schmelzp.: 151° . 1 Thl. löst sich in 79,3 Thle. Wasser von 27° . Verbindet sich mit Salzsäure; erwärmt man aber den Körper mit starker Salpetersäure, so wird gewöhnlich Harnstoff gebildet.

Diamylharnstoff $\text{C}_{11}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}$. 1) Diisoamylharnstoff. $\text{CO}\cdot\text{NH}[\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)_2]_2$. *Bildung.* Aus Isoamylisocyanat und Isoamylamin (CUSTER, B. 12, 1330). — Nadeln. Schmelzp.: $37-39^\circ$; Siedep.: 270° . Unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Verbindet sich mit HNO_3 .

2) Mit tertiärem Amyl $\text{CO}\cdot\text{NH}[\text{C}(\text{CH}_3)_3\cdot\text{C}_2\text{H}_5]_2$. — *Bildung.* Der Isocyanäther des tertiären Amyls $\text{CO}\cdot\text{N}\cdot\text{C}_5\text{H}_{11}$ zerfällt bei der Einwirkung von Kalilauge nicht in CO_2 und Amylamin, sondern liefert Diamylharnstoff (WÜRTZ, A. 139, 330). — Nadeln.

ehr flüchtig. Sublimirt ohne zu schmelzen. Fast unlöslich in Wasser, löslich in NO_2 .

Triisoamylharnstoff $\text{C}_{30}\text{H}_{60}\text{N}_2\text{O}_2 = \text{N}(\text{C}_5\text{H}_{11})_2\text{CO.NH.C}_5\text{H}_{11}$. *Bildung.* Aus Isoamylcyanat und Diisoamylamin (CSTER, B. 12, 1331). — Zähflüssigkeit. Siedep.: 260° .

Tetraisoamylharnstoff $\text{C}_{40}\text{H}_{80}\text{N}_2\text{O}_2 = \text{CO.N}(\text{C}_5\text{H}_{11})_2$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Chlorameisenester auf eine ätherische Lösung von Diisoamylamin: $\text{ClCO.C}_5\text{H}_{11} + 2(\text{H.C}_5\text{H}_{11})_2 = \text{N}(\text{C}_5\text{H}_{11})_2\text{CO.C}_5\text{H}_{11} + \text{HCl}$ und $\text{N}(\text{C}_5\text{H}_{11})_2\text{CO.C}_5\text{H}_{11} + \text{NH.C}_5\text{H}_{11} = \text{N}(\text{C}_5\text{H}_{11})_2\text{CO.NH.C}_5\text{H}_{11} + \text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$ (CSTER, B. 12, 1332). — Dickflüssiges Öl von unangenehmem Geruche. Siedep.: $240-241^\circ$. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

Hexylharnstoff, mit normalem Hexyl, entsteht nach PELOUZE u. CAHOUS, *cl.* 1863, 37, aus isocyanurem Hexyl und NH_3 .

Pseudohexylharnstoff $\text{C}_7\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2 = \text{NH}_2\text{CO.NH.CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$. *Bildung.* Aus dem Isocyanat des sekundären Hexyls $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NCO}$ und Ammoniak (CHYESTER, Z. 1867, 382). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 127° . Siedet unter theilweiser Zersetzung bei 210° . Leicht löslich in heissem Wasser, Alkohol und Aether. Wird von conc. Kalilauge, im Rohr, erst bei $230-250^\circ$ angegriffen.

Allylharnstoff $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2 = \text{NH}_2\text{CO.NH.C}_3\text{H}_5$. *Bildung.* Beim Kochen von Allylthiosinamin mit Silbernitrat (MALY, Z. 1869, 261): $\text{N}_2\text{CO.C}_3\text{H}_5 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{AgNO}_3 = \text{NH}_2\text{CO.NH.C}_3\text{H}_5 + \text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2\text{HNO}_3$. — Prismen. Schmelzp.: 241° .

Diallylharnstoff (Sinapolin) $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2 = \text{CO.NH.C}_3\text{H}_5$. *Bildung.* Bei anhaltendem Kochen von Allylsenöl $\text{CS.NC}_3\text{H}_5$ mit Bleioxydhydrat (SIMON, P. 50, 377), oder mit Barytwasser (WILL, A. 52, 27): $\text{CS.NC}_3\text{H}_5 + \text{PbO} = \text{PbS} + \text{CO.NC}_3\text{H}_5$ und $2\text{O.N}(\text{C}_3\text{H}_5)_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{CO.NH.C}_3\text{H}_5$; — beim Erwärmen von Allylisocyanat H_2NCO mit Wasser (CAHOUS, HOFMANN, A. 102, 300). — Blättchen. Schmelzp.: 100° (6°). Löst sich mit Wasserdämpfen verflüchtigen. Leicht löslich in Alkohol, Aether und in siedendem Wasser. Absorbirt trocknes Salzsäuregas unter Bildung der dickflüssigen Verbindung $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2\text{HCl}$, die beim Vermischen mit Wasser einen Theil des Sinapols absetzt.

Aethylallylharnstoff $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2 = \text{NH.C}_2\text{H}_5\text{CO.NH.C}_3\text{H}_5$. *Bildung.* Aus Aethylamin und Allylisocyanat (CAHOUS, HOFMANN, A. 102, 300). — Prismen.

2. Derivate mit mehrwerthigen Alkoholradikalen. **Aethylenharnstoff** $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2 = (\text{NH}_2\text{CO.NH})_2\text{C}_2\text{H}_4$. *Bildung.* Aus salzsaurem Aethylen-diamin $\text{N}_2\text{H}_4\text{C}_2\text{H}_4$, HCl und Silbercyanat (VOLHARD, A. 119, 349). — Nadeln. Schmelzp.: 102° . Sehr leicht löslich in kochendem Wasser, weniger in kaltem, schwer löslich in kochendem absoluten Alkohol, unlöslich in Aether. Löst sich in Säuren, ohne sich mit ihnen zu verbinden. Mit Salzsäuregas entsteht eine Verbindung, die aber durch Wasser zersetzt wird. Setzt selbst in grosser Verdünnung, mit einer sauren Lösung von Quecksilbernitrat eine dichte, käsige Fällung.

$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2\text{HCl.PtCl}_6$. Dunkel orangefarbene Krystalle, ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser, schwer in Alkohol. — $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2\text{HCl.AuCl}_4$. Goldgelbe Schuppen.

Aethylidenharnstoff $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2$ = s. Harnstoff und Aldehyde.

Diäthyläthylenharnstoff $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_2$, α,α' -Harnstoff $\text{C}_2\text{H}_5\text{NHC(=O)NH.C}_2\text{H}_5$. *Bildung.* Aus bromwasserstoffsäurem Diäthyläthylen-diamin und Silbercyanat (VOLHARD). — Dicke Nadeln aus absolutem Alkohol. Leicht löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol, unlöslich in Aether. Schmilzt unter Zersetzung bei 124° . Zerfällt bei längerem Kochen mit Salzsäure in NH_4Cl und Diäthyläthylen-diaminsalz. — $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_2\text{HCl.PtCl}_6$. Orangefarbene Krystallkörner. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. Zersetzt sich beim Krystallisiren aus Wasser. — β -Harnstoff $\text{C}_2\text{H}_5\text{NHCO.NHC}_2\text{H}_5$. *Bildung.* Aus Aethylen-diamin und Isocyanureäthyläther (VOLHARD). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 29° . Leicht löslich in heissem Wasser, weniger in kaltem, fast unlöslich in absolutem Alkohol. Zerfällt beim Kochen mit Kalilauge in Aethylamin und Aethylen-diamin. Verbindet sich nicht mit Säuren und giebt auch kein Platindoppelsalz.

Harnstoff und Aldehyde. Harnstoff verbindet sich, schon bei gewöhnlicher Temperatur, mit Aldehyden unter Wasseraustritt. Wendet man Harnstofflösungen an, entsteht meist ein Diureid, d. h. es treten 2 Mol. Harnstoff mit 1 Mol. Aldehyd in Wechselwirkung. Mit festem Harnstoff erhält man gewöhnlich ein Triureid, d. h. ein Derivat, das sich von 3 Mol. Harnstoff ableitet. Durch Erwärmen mit überschüssigem Aldehyd gehen Di- und Triureide in Tetraureide und Hexaureide über (H. SCHOTT, Z. 151, 186). Die Aldehydureide sind fest, wenig löslich und indifferent. Sie verbinden sich weder mit Basen noch mit Säuren und liefern auch keine Platindoppelsalze. Beim Erwärmen mit Säuren zerfallen die Ureide in ihre Componenten: Harnstoff und Aldehyde.

Aethylidenharnstoff $C_3H_6N_2O = CO \begin{smallmatrix} \text{NH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NH} \end{smallmatrix} CH.CH_3$. *Bildung.* Bei mehrtägigen Stehen einer Lösung von Harnstoff in einem Gemisch gleicher Volume Aldehyd absol. Alkohol (SCHIFF). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 154° . Fängt bei 160° an sich zu zersetzen. Kaum löslich in Wasser und Aether, wenig löslich in Alkohol. Wird von conc. Säuren schon in der Kälte gespalten. Zerfällt bei $160-180^\circ$ in NH_3 , Melansäure $C_3H_4N_4O_2$ und Oxytrialdin. $3C_3H_6N_2O = NH_3 + C_3H_4N_4O_2 + C_6H_{11}NO$.

Dichloräthylidenharnstoff $C_3H_4Cl_2N_2O = CO(NH)_2.CH.CHCl_2$. *Bildung.* Dichloraldehyd und wässrige Harnstofflösung (SCHIFF). — Nadeln. Zersetzt sich beim Erhitzen ohne zu schmelzen.

Chloralharnstoff (JACOBSEN, A. 157, 246). a) Verbindung $C_2HCl_3O.CH_4N_2O$. *Bildung.* Beim Vermischen von Chloral mit überschüssiger, concentrirter Harnstofflösung. — Schuppen oder rhombische Krystalle. Schmilzt bei 150° unter Zersetzung; entweicht Chloral, und zurück bleibt Cyanursäure. Sehr leicht löslich in heissem Wasser und Alkohol. — b) Verbindung $2C_2HCl_3O.CH_4N_2O$. *Bildung.* Entsteht, neben der ersten Verbindung, bei Anwendung höchst concentrirter Harnstofflösung und scheidet sich zuerst in reichlicher Menge bei überschüssigem Chloral. — Schuppen. Fast unlöslich in siedendem Wasser; leicht löslich in Alkohol und Aether. Schmilzt unter Zersetzung bei 190° . — c) Chloralverbindungen werden von verdünnten Säuren nicht angegriffen, zersetzen sich leicht beim Erwärmen mit Alkalien. — c) Verbindung $C_3H_5Cl_2N_2O = NH_2.CO.C(NH).CHCl_2$ (?). *Bildung.* Bei einstündigem Erhitzen von 10 g Harnstoff mit Chloralcyanhydrat auf 105° (PINNEN, FUCHS, B. 10, 1069). — Kleine Nadeln. Sehr beständig. Löst sich in einem Gemisch von Eisessig und Vitriolöl; unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln.

Oenanthodiureid $C_9H_{20}N_4O_2 = (CO.N_2H_5)_2.C_7H_{14}$. *Bildung.* Beim Vermischen einer alkoholischen Harnstofflösung mit Oenanthol (SCHIFF). — Kleine Nadeln. Kaum löslich in Alkohol und Aether. Ist nur im frischen Zustande etwas in Alkohol löslich. Schmilzt unter Zersetzung bei 166° . Entwickelt bei stärkerem Erhitzen NH_3 und hinterlässt ein Gemenge von Cyanursäure, Hydrönanthamid, Oenanthoxaldin. — Wird beim Kochen mit verdünnten Säuren leicht gespalten in Harnstoff und Oenanthol.

Diönanthotriureid $C_{17}H_{36}N_6O_3 = (CO.N_2H_5)_3.(C_7H_{14})_2$. *Bildung.* Beim Zusammenreiben von Harnstoff mit Oenanthol (SCHIFF). — Krystallpulver. Schmelzp.: 162° . Kaum löslich. Zerfällt beim Erhitzen in NH_3 , Cyanursäure und Hydrönanthamid: $3C_{17}H_{36}N_6O_3 = 5NH_3 + 3(CNHO)_3 + 2N_2(C_7H_{14})_3$. — Wird beim Kochen mit verdünnten Säuren in Harnstoff und Oenanthol zerlegt. — Erwärmt man das Di- oder Triureid mit Oenanthol auf dem Wasserbade, so entstehen Oenanthotettrureid und Oenanthohexureid. **Tettrureid** $C_{25}H_{52}N_8O_4 (= 4CH_4N_2O + 3C_7H_{14}O - 3H_2O)$ ist ein amorphes, gelbes Pulver. Schmelzp.: 155° . — Das **Hexureid** $C_{41}H_{84}N_{12}O_6 (= 6CH_4N_2O + 5C_7H_{14}O - 5H_2O)$ ist eine hornige Masse, die bei 150° geschmolzen erscheint. — Tet- und Hexureide sind in Wasser unlöslich, etwas löslich in Alkohol und Aether. Beim Benetzen mit Wasser schwellen sie auf.

Akryldiureid $C_5H_{10}N_4O_2 = (CO.N_2H_5)_2.C_3H_4$. *Bildung.* Aus Akrolein und wässriger Harnstofflösung (SCHIFF). — Kleine Nadeln.

Acetylenharnstoff $C_4H_6N_4O_2 = (CO.N_2H_5)_2.C_2H_2$. Existirt in 2 Modifikationen. Versetzt man eine Lösung von 1 Thl. Glyoxal und 2 Thln. Harnstoff in 3 Thln. Wasser mit einigen Tropfen conc. Salzsäure, so scheiden sich bald weisse Nadeln ab (SCHIFF, A. 189, 157). Dieselben sind in 333 Thln. Wasser von 15° löslich; viel leichter in heissem Wasser. Das Filtrat der weissen Krystalle hinterlässt beim Eindampfen die gelbe Modifikation (BÖTTINGER, B. 11, 1787). — Erhitzt man Harnstoff mit Glyoxal auf 100° und behandelt den Rückstand mit Wasser, so bleibt die gelbe Modifikation ungelöst zurück (SCHIFF). — Beide Modifikationen entstehen auch bei kurzem Erwärmen von 1 Vol. conc. Glyoxallösung mit 2 Vol. einer conc. Lösung von Harnstoff in Blausäure (von 50% auf 90%) (BÖTTINGER, B. 10, 1923). Es scheidet sich hierbei die weisse Modifikation als Krystallpulver ab, während die Mutterlauge beim Eindampfen gelbe Blättchen der anderen Modifikation hinterlässt. — Die gelbe Modifikation ist in kaltem Wasser schwer löslich, in heissem löst sie sich nur sehr allmählich. Die heisse, wässrige Lösung ist intensiv gelb gefärbt. Durch längeres Kochen mit Wasser geht die gelbe Modifikation in weisse über. Dasselbe erfolgt durch Lösen in mässig starken Säuren (HCl , H_2SO_4) (BÖTTINGER, B. 11, 1785); vielleicht entstehen daher die gelben Blättchen nur durch eine Verunreinigung der weissen Modifikation. — Acetylenharnstoff (die weissen Nadeln) giebt mit Quecksilberoxydnitrat einen weissen, flockigen Niederschlag; liefert kein Platindoppelammonium. Wird beim Kochen mit Essigsäureanhydrid kaum angegriffen. Bei anhaltendem Kochen mit Barytwasser entstehen CO_2 , NH_3 und wenig Oxalsäure. — Zerfällt beim Erhitzen mit verd. HCl oder H_2SO_4 auf 125° im Rohr in CO_2 , NH_3 und Harnstoff.

Harnstoffderivate mit Säureradikalen. *Bildung.* Dieselben entstehen durch Behandeln von Harnstoff mit Säurechloriden oder Säureanhydriden. Es gelingt nicht mehr als ein Säureradikal direkt einzuführen. $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{C}_2\text{H}_5\text{O}.\text{Cl} = \text{H}_2\text{C}(\text{O}.\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})) + \text{HCl}$. Höher substituierte Harnstoffe resultiren nur auf anderem Wege, z. B. bei der Einwirkung von COCl_2 auf Säureamide. $\text{COCl}_2 + 2\text{C}_2\text{H}_5\text{O}.\text{NH}_2 = \text{N}(\text{NH}.\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2 + 2\text{HCl}$. Die acidylirten Harnstoffe sind fest, nicht flüchtig, indifferent. Sie gehen keine Verbindungen mit Säuren ein.

Formylharnstoff $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_2 = \text{NH}_2.\text{CO}.\text{NH}(\text{CHO})$. *Bildung.* Beim Kochen von Harnstoff mit höchst concentrirter Ameisensäure (GEUTHER, MARSH, SCHEITZ, Z. 1868, 100). — Krystalle. Schmelzp.: 159° . Leicht löslich in Wasser, sehr schwer in kaltem absoluten Alkohol, leichter in heissem. Zerfällt in wässriger Lösung, selbst beim Verdunsten in der Kälte, in Harnstoff und Ameisensäure. Entwickelt beim Erhitzen NH_3 und HCN und hinterlässt ein Gemenge von Cyanursäure und Kohle.

Acetylharnstoff $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2 = \text{NH}_2.\text{CO}.\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})$. *Bildung.* Aus Harnstoff und Chloracetyl (ZININ, A. 92, 405; MOLDENHAUER, A. 94, 100); bei der Einwirkung von Chloracetyl auf, unter Aether befindliches, Kupfercyanamid. $\text{CN}.\text{NH}.\text{Cu}(\text{OH}) + 2\text{C}_2\text{H}_5\text{O}.\text{Cl} = \text{NH}_2.\text{CO}.\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}) + \text{CuCl}_2 + \text{C}_2\text{H}_5\text{O}(\text{OH})$ (MERTENS, J. pr. [2] 17, 16). — Lange, dornartige Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 112° (M.); 200° (Z.). Löslich in 10 Thln. siedendem, in ungefähr 100 Thln. kaltem Alkohol (Z.). In heissem Wasser leichter löslich als in Alkohol. Zerfällt beim Erhitzen in Acetamid und Cyanursäure. Wird von $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ leicht gefällt.

Diacetylharnstoff $\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2 = \text{CO}(\text{NH}.\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2$. *Bildung.* Entsteht, neben Chloracetyl, Acetonitril, CO_2 u. s. w. beim Erhitzen von Acetamid mit COCl_2 auf 50° . $2\text{NH}_2.\text{C}_2\text{H}_5\text{O} + \text{COCl}_2 = \text{CO}(\text{NH}.\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2 + 2\text{HCl}$; II. $2\text{NH}_2.\text{C}_2\text{H}_5\text{O} + \text{COCl}_2 = \text{H}_2\text{O}.\text{Cl} + \text{CH}_3.\text{CN} + \text{CO}_2 + \text{NH}_4\text{Cl}$ (SCHMIDT, J. pr. [2] 5, 63). — Nadeln (aus Alkohol). Sublimirt unzersetzt. Wenig löslich in kaltem Wasser oder Alkohol. Zerfällt beim Kochen in Säuren in NH_3 und Benzoësäure und bei längerem Kochen mit Alkalien in CO_2 und Acetamid.

Chloracetylharnstoff $\text{C}_3\text{H}_5\text{ClN}_2\text{O}_2 = \text{NH}_2.\text{CO}.\text{NH}.\text{C}_2\text{H}_4\text{ClO}$. *Bildung.* Aus Harnstoff und Chloracetylchlorid $\text{C}_2\text{H}_5\text{ClO}.\text{Cl}$ (TOMMASI, J. 1873, 747). — Dünne Nadeln (aus Alkohol). Unlöslich in kaltem, wenig löslich in siedendem Wasser; ziemlich leicht löslich in heissem 40 proc. Alkohol. Beginnt bei 160° sich zu zersetzen. — Setzt sich mit Thioharnstoff in Thiohydantoin und Harnstoff um. $\text{NH}_2.\text{CO}.\text{NH}.\text{C}_2\text{H}_4\text{ClO} + (\text{CN}.\text{NH}_2)_2 = \text{H}_2\text{N}.\text{CO}.\text{NH}_2 + (\text{CN} \begin{smallmatrix} \text{NH}.\text{CH}_2 \\ \text{NH}.\text{CO} \end{smallmatrix}) + \text{HCl}$.

Trichloracetylharnstoff $\text{C}_3\text{H}_3\text{Cl}_3\text{N}_2\text{O}_2 = \text{NH}_2.\text{CO}.\text{NH}.\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2\text{O}$. *Bildung.* Durch Erhitzen von trichloressigsaurem Harnstoff $\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_2.\text{C}_2\text{HCl}_3\text{O}_2$ mit P_2O_5 (CLERMONT, J. 74, 798); aus Harnstoff und Trichloracetylchlorid $\text{C}_2\text{Cl}_3\text{O}.\text{Cl}$ (CLERMONT; MELDOLA, TOMMASI, J. 1874, 799). — Blättchen oder Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 150° unter allmählicher Sublimation und Zersetzung. Unlöslich in kaltem Wasser, kaum löslich in siedendem (CL.). Die wässrige Lösung wird durch $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ gefällt.

Bromacetylharnstoff $\text{C}_3\text{H}_5\text{BrN}_2\text{O}_2 = \text{NH}_2.\text{CO}.\text{NH}.\text{C}_2\text{H}_4\text{BrO}$. *Bildung.* Aus Bromacetylchlorid und Harnstoff (BAEYER, A. 130, 156). — Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heissem, wird aber von kochendem Wasser zersetzt. Leichter löslich in Säuren. Wird von Alkalien zersetzt. Gibt beim Erhitzen viel alkoholischem Ammoniak Hydantoin $\text{CO}.\text{N}(\text{H}_2).\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ (BAEYER l. c. u. 8, 612); mit wenig alkoholischem Ammoniak entsteht wesentlich Diglykolamid-uretiduramid (MULDER, B. 5, 1012; 6, 1015). Mit wässrigem Ammoniak entstehen andere Produkte (MULDER, B. 6, 1018).

Tribromacetylharnstoff $\text{C}_3\text{H}_2\text{Br}_3\text{N}_2\text{O}_2 = \text{NH}_2.\text{CO}.\text{NH}.\text{C}_2\text{H}(\text{Br})_2\text{O}$. *Bildung.* Beim Erhitzen einer wässrigen Lösung von Dibrombarbitursäure mit Brom. $\text{C}_3\text{H}_2\text{Br}_2\text{N}_2\text{O}_2 + \text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_2.\text{CO}.\text{NH}.\text{C}_2\text{H}(\text{Br})_2\text{O} + \text{CO}_2 + \text{HBr}$ (BAEYER, A. 130, 149); bei der Einwirkung von Barytwasser auf Dibrombarbitursäure (BAEYER). — Nadeln oder Blättchen. Schmelzp.: 150° . Leicht löslich in heissem Alkohol, sehr schwer in kaltem Wasser. Entwickelt beim Erhitzen mit Wasser Bromoform. Zerfällt beim Erwärmen mit Alkalien in CO_2 , Harnstoff und Bromoform; beim Kochen mit Ammoniak werden Bromoform und Biuret gebildet.

$2\text{C}_3\text{H}_2\text{Br}_3\text{N}_2\text{O}_2 + \text{Ba}(\text{OH})_2 + x\text{H}_2\text{O}$. *Bildung.* Beim Verdunsten einer Lösung von Tribromacetylharnstoff in Barytwasser im Vacuum. Krystallinisch. Sehr leicht löslich in Wasser und absolutem Alkohol. Zersetzt sich leicht unter Abscheidung von Bromoform.

Cyanacetylharnstoff $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_2 = \text{NH}_2.\text{CO}.\text{NH}(\text{CO}.\text{CH}_2.\text{CN})$. *Bildung.* Aus Cyanacetylchlorid $\text{CN}.\text{CH}_2.\text{COCl}$ und Harnstoff (MULDER, B. 12, 466). Krystallinisch. Schmilzt bei $200-210^\circ$ unter Zersetzung. Wenig löslich in Wasser und Alkohol.

Cyanacetyldimethylharnstoff $C_6H_9N_3O_2 = NH(CH_3).CO.N(CH_3)(CO.CH_3.CN)$ *ding*. Aus Cyanacetylchlorid und Dimethylharnstoff (MULDER, *B.* 12, 466). — *talle*. Schmilzt nicht und zersetzt sich nicht bei 260°. Giebt beim Behandeln mit wasser Dibromdimethylmalonylharnstoff $CO \begin{matrix} \diagup N(CH_3).CO \\ \diagdown N(CH_3).CO \end{matrix} CBr_2$. — Beim Erwärmen starker Salpetersäure entstehen zwei purpurrothe Verbindungen.

Aethylacetylharnstoff $C_6H_{10}N_2O_2 = NH(C_2H_5).CO.NH(C_2H_5O)$. *Bildung*. Aethylharnstoff und Chloracetyl (LEUCKART, *J. pr.* [2] 21, 31). — Dicke Säule Aether). Schmelzp.: 120°. Sublimirbar. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aeth

Butyrylharnstoff $C_6H_{10}N_2O_2 = NH_2.CO.NH(C_4H_7O)$. *Bildung*. Aus Chlort und Harnstoff (MOLDENHAUER, *A.* 94, 101). — Blättchen. Schmelzp.: 176°.

Isovalerylharnstoff $C_6H_{12}N_2O_2 = NH_2.CO.NH(C_5H_9O)$. *Bildung*. Aus Isovalchlorid und Harnstoff (MOLDENHAUER). — Mikroskopische Säulen. Schmelzp.: Fast unlöslich in kaltem Wasser und Alkohol.

β -Chlorcrotonylharnstoff $C_5H_7ClN_2O = NH_2.CO.NH.C_4H_4ClO$. *Bildung*. Be wärmen von Butyrchloralcyanhydrat mit überschüssigem Harnstoff auf 105—110° (P KLEIN, *B.* 11, 1489). — Schmilzt unter Zersetzung bei 216°. Unlöslich in Wasser

Carbonyldiharnstoff $C_3H_6N_4O_3 = CO(CO.N_2H_3)_2$. *Bildung*. Beim Erhitze Harnstoff mit $COCl_2$ auf 100°. Aus Oxamid und $COCl_2$ bei 170—175°. $2(C_2O_2N_2).COCl_2 = C_3H_6N_4O_3 + 2CO + 2HCl$ (E. SCHMIDT, *J. pr.* [2] 5, 39). — Krystallf Wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in siedendem. Fast unlöslich in Alkohol, unlöslich in Aether, $CHCl_3$, CS_2 . Zerfällt beim Erhitzen in NH_3 und Cyanursäure, Cyansäure. Wird beim Erwärmen mit conc. Schwefelsäure in CO_2 und NH_3 zerlegt. $C_3H_6N_4O_3 + 3H_2O = 3CO_2 + 4NH_3$. Aehnlich wirkt salpetrige Säure. Beim Kochen mit Al tritt Spaltung in NH_3 und Cyanursäure ein. Verbindet sich nicht mit Säuren und S — Beim Erhitzen mit überschüssigem Phosgen auf 150—160° entstehen Cyanursäure eine isomere Säure. — $C_3H_6N_4O_3.HgO$. *Darstellung*. Durch Fällen von Carbonyldiha mit verdünnter Quecksilbernitratlösung. — Krystallpulver, unlöslich in Wasser.

Glykolylharnstoff (Hydantoïn) $C_3H_4N_2O_2 = CO \begin{matrix} \diagup NH.CH_2 \\ \diagdown NH.CO \end{matrix}$ *Bildung*. Bei de wirkung von überschüssigem (BAEYER, *B.* 8, 612) alkoholischem Ammoniak auf Bromharnstoff $NH_2.CO.NH.C_2H_2BrO$; — beim Erwärmen von Allantoïn mit conc. Jodw stoffsäure auf 100°: $C_4H_6N_4O_3 + 2HJ = C_3H_4N_2O_2 + CO(NH_2)_2$ (Harnstoff) + J_2 (BA A. 130, 158); — ebenso aus Alloxansäure $C_4H_4N_2O_5 + 2HJ = C_3H_4N_2O_2 + CO_2 + H J_2$ (BAEYER). — Nadeln. Schmelzp.: 216°. Ziemlich löslich in kaltem Wasser, leic heißem. Wird von NH_3 , HCl und verdünnter Salpetersäure nicht angegriffen. beim Kochen mit Barytwasser in Hydantoïnsäure $C_3H_6N_2O_3$ über. — $Ag.C_3H_3N_3O_3$ + Niederschlag, aus Hydantoïn mit $AgNO_3$ und NH_3 erhalten. Löst sich in NH_3 und in l

Hydantoïnsäure $C_3H_6N_2O_3 = NH_2.CO.NH.CH_2.CO_2H$. *Bildung*. Beim Koche Hydantoïn mit Baryt (BAEYER, *A.* 130, 160). Beim Kochen von Glykoluril mit Barytw $C_4H_6N_4O_3 + 2H_2O = C_3H_6N_2O_3 + CO(NH_2)_2$ (RHEINECK, *A.* 134, 222); ebenso aus toïn: $2C_4H_6N_4O_3 + 7H_2O = C_3H_6N_2O_3 + 6NH_3 + 3CO_2 + C_2H_2O_4$ (BAEYER, *A.* 130) Beim Erhitzen von Glycin mit Harnstoff auf 120—125° (HEINTZ, *A.* 133, 70; GRIE 2, 106): $NH_2.CH_2.CO_2H + CO(NH_2)_2 = NH_2.CO.NH.CH_2.CO_2H + NH_3$; — auch Kochen einer Lösung von Glycin und Harnstoff mit Barytwasser (BAUMANN, *HOPF* 7, 37); — aus Glycinsulfat und Kaliumcyanat (WISLICENUS, *A.* 165, 103). — Mon Prismen (RAMMELSBERG, *A.* 136, 280). Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasse Alkohol, sehr leicht löslich bei Siedehitze, nur spurenweise löslich in Aether. — Z beim Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure auf 160—170° in CO_2 , NH_3 und $C_3H_6N_2O_3 + H_2O = NH_2.CH_2.CO_2H + CO_2 + NH_3$ (MENSCHUTKIN, *A.* 153, 105). — basische Säure.

Salze: RHEINECK; HERZOG, *A.* 136, 281. — $NH_4.C_3H_6N_2O_3 + H_2O$ (H.). — $Na.C_3H_5N_2O_3.H_2O$. Außerst leicht lösliche Nadeln (H.). — $K.A.$ — $BaA_2 + 2H_2O$ (bei 110° getru Amorph. Wird aus der wässrigen Lösung durch Alkohol syrupartig gefällt. Wird beim E mit Alkohol fest (BAEYER). — $PbA_2 + H_2O$. Warzen. Leicht löslich in kaltem V unlöslich in Alkohol (von 90%) (H.). — AgA . Sehr kleine Blättchen. Sehr wenig lösl Wasser.

Diglykolamidsäurediureid $C_6H_{11}N_5O_4 = NH(CH_2.CO.NH.CO.NH_2)_2$. *Bil* Beim Einleiten von Ammoniakgas in eine (70—80°) warme, alkoholische Lösung von l acetylharnstoff (MULDER, *B.* 5, 1012; 6, 1016). $2(NH_2.CO.NH.CO.CH_2Br) + N C_6H_{11}N_5O_4 + 2HBr$. — Feine Nadeln. Schmelzp.: 195—200°. Wenig löslich in k Wasser, ziemlich löslich in warmem. Leicht löslich in verdünnter Salzsäure und d

I₂, fällbar. — $C_6H_{11}N_2O_4.HCl$. Krystalle. — $(C_6H_{11}N_2O_4.HCl)_2.PtCl_4$. Nadeln oder

Erhitzen von Bromacetylharnstoff mit alkoholischem Ammoniak auf 100° ULLER, neben Diglykolamidsäurediureid, eine kleine Menge eines krystallisirten, in Salzsäure unlöslichen Körpers, vielleicht Triglykolamidsäurediureid $(NH.CONH_2)_3$.

ylhydantoïn $C_4H_6N_2O_2 = CO \begin{matrix} \diagup N(CH_3).CH_3 \\ \diagdown NH - CO \end{matrix}$. *Bildung.* Beim Erhitzen von

mit Aetzbaryt im Rohr auf 100°. $C_4H_7N_3O + H_2O = C_4H_6N_2O_2 + NH_3$ (ER, A. 137, 288). Beim Kochen von Kreatin mit Baryt, neben Sarkosin. $= C_4H_6N_2O_2 + NH_3$ (NEUBAUER). Beim Schmelzen von Sarkosin mit Harnstoff (PERT, B. 6, 1278). Bei der Reduktion von Methylallantoïn mit HJ (HILL, B. — Prismen, leicht löslich in Wasser und Alkohol. Schmelzp.: 156° (E. SALKOWSKY,). Sublimirbar. Löst HgO und Ag₂O, die Lösungen reagiren alkalisch. $H_8N_2O_2$. Dünne Blätter (NEUBAUER).

ylhydantoïnsäure $C_4H_6N_2O_3 = NH_2.CO.N(CH_3).CH_3.CO_2H$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Sarkosin mit cyansaurem Ammoniak auf 40° (BAUMANN, HOPPE, aus Sarkosinlösung mit Kaliumcyanat und Schwefelsäure (E. SALKOWSKI, B. beim Kochen von Sarkosin mit Harnstoff und Barytwasser (BAUMANN, HOPPE,) (aus Alkohol). Löst sich bei Siedehitze leicht, in der Kälte schwer, in Wasser und Alkohol. Löslich in wasser- oder alkoholhaltigem Aether. Die verdünnte wässrige Lösung ohne Zersetzung gekocht werden, die conc. Lösung geht dabei zum Theil in Methylallantoïn über. Noch leichter erfolgt die Umwandlung der Säure in ihr Anhydrid (Methylhydantoïn) beim Kochen mit BaCO₃ oder PbCO₃. Reagirt stark sauer. Zerfällt beim Erhitzen mit Barytwasser im Rohr in CO₂, NH₃ und Sarkosin.

Barytsalz wird aus der wässrigen Lösung durch Alkohol gefällt. — Das Kupfersalz grün, amorph, in Wasser leicht löslich (B., H.).

ylhydantoïn $C_5H_8N_2O_2 = CO \begin{matrix} \diagup N(C_2H_5).CH_3 \\ \diagdown NH - CO \end{matrix}$. *Bildung.* Beim Erhitzen von

ein NH(C₂H₅).CH₃.CO₂H mit Harnstoff auf 120—125° (HEINTZ, A. 133, 65). Tafeln. Schmilzt im Wasserbade. Außerst leicht löslich in Wasser und weniger in Aether. Neutral. Sublimirbar.

ylharnstoff $C_4H_6N_2O_2 + H_2O = CO \begin{matrix} \diagup NH.CH_2.CH_3 \\ \diagdown NH.CO \end{matrix} + H_2O$. *Bildung.* Man

Aldehydammoniak mit KCN, KCNO und verd. H₂SO₄ bis zu stark saurer Reaction einige Tage stehen und verdunstet dann im Wasserbade. $C_2H_4O + CNH + C_2H_5N_2O_2$ (HEINTZ, A. 169, 125; URECH, B. 6, 1113). — Rhombische Prismen. (wasserfrei) bei 140° (H.); 145° (U.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwerer in Aether. Reagirt neutral. Geht bei halbetündigem Kochen mit Barytlakturaminsäure über. Zerfällt beim Erhitzen mit krystallisiertem Barythydrat auf 145° in NH₃, CO₂ und Alanin.

$H_5N_2O_2$. Pulver, unlöslich in Wasser, löslich in NH₃ (H.).

uraminsäure $C_4H_6N_2O_3 = NH_2.CO.NH.CH(CH_3).CO_2H$. *Bildung.* Beim Verleihen von Alaninsulfat und Kaliumcyanat (URECH, A. 165, 90); beim Kochen von Laktylharnstoff mit Barytwasser (HEINTZ, A. 169, 128). — Kleine Prismen. Schmelzp.: 155°. Wenig löslich in kaltem Wasser, schwerer in Alkohol, unlöslich in Aether. Geht beim Erhitzen auf 140° in Laktylharnstoff über. Zerfällt beim Erhitzen mit starker Salzsäure auf 150° in CO₂, NH₃ und

$H_2N_2O_2 + H_2O$ (bei 110°). Amorph, leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (BA, + 2H₂O). Krusten (U.). — Das Kupfersalz ist amorph, smaragdgrün, in Wasser mit blauer Farbe. — Ag₂A. Nadeln, nicht sehr schwer löslich in Wasser (U.).

ormilchsäure, in schmelzenden Harnstoff eingetragen, erzeugt einen Körper (O_2) , der aus Wasser in kleinen Nadeln krystallisirt. Er verkohlt bei 203° und ist nur sehr wenig in kaltem Wasser und Alkohol (URECH, B. 11, 726).

onylharnstoff $C_5H_8N_2O_2 = (CH_3)_2.CNH \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} \begin{matrix} CO.NH \\ CO \end{matrix}$. *Bildung.* Durch Addition

Säure und Cyansäure an Aceton. $(CH_3)_2CO + CHN + CNOH = C_5H_8N_2O_2$ (A. 164, 264). — *Darstellung.* Käufliches (cyansäurehaltiges) Cyankalium wird mit verdünnter und allmählich rauchende Salzsäure zugegeben. Nach beendeter Reaction man die abgegossene Flüssigkeit und behandelt die ausgeschiedenen Krystalle mit (H., Handbuch.

Aether. Man destillirt den Aether ab, presst den Rückstand aus und sublimirt ihn, man ihn vorher mit viel Sand gemengt hat.

Große Prismen. Schmelzp.: 175°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether limirt in langen, sehr dünnen Nadeln. Geht beim Kochen mit Barytwasser lang Acetonuraminsäure $C_5H_{10}N_2O_3$ über. Zerfällt bei Erhitzen mit rauchender Sa im Rohr auf 150—160°, in NH_3 , CO_2 und α -Amidoisobuttersäure $(CH_3)_2C(NH_2).CO$

$Ag.C_5H_7N_2O_2$. *Darstellung*. Durch Auflösen von Ag_2O in Acetonylharnstoff. — Krystal schwer löslich in heißem Wasser. — $C_5H_8N_2O_2.AgNO_3$. Große Prismen, in Wasser leicht

Acetonuraminsäure $C_5H_{10}N_2O_3 = (CH_3)_2\dot{C}.CO_2H$. *Bildung*. Bei lã Kochen von Acetonylharnstoff mit Barytwasser. $C_5H_8N_2O_2 + H_2O = C_5H_{10}N_2O_3$ (Es entsteht in dieser Reaktion ein syrupförmiges Salz $(C_5H_9N_2O_3)_2Ba$, das im zur bröcklichen Masse eintrocknet und aus der wässrigen Lösung durch Alkohol wird. Beim Versetzen des Salzes mit Schwefelsäure wird sofort Acetonylharnstoffe Die freie Acetonuraminsäure scheint also höchst unbeständig zu sein. (Vielleicht analysirte Salz nur ein Additionsprodukt des Acetonylharnstoffes). — Eine bes Acetonuraminsäure entsteht beim Verdunsten der Lösungen von Amidois säuresulfat und Kaliumcyanat (URECH, A. 164, 274). — Krystalle. Schmilzt Wasserabgabe bei 160°. Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol fällt bei längerem Erhitzen auf 130—140° in H_2O und Acetonylharnstoff (Schmelzp. — $Ag.C_5H_9N_2O_3$. Nadeln.

Thiacetonuraminsäure (Acetonylsulfocarbaminat) $C_5H_7NSO_2 = C \begin{smallmatrix} \text{O.CS} \\ \text{CO} \end{smallmatrix} NH (?)$. *Bildung*. Beim Behandeln von Aceton mit einem Gemein KCy, Rhodankalium und Salzsäure. $C_3H_8O + CNH + CNHS + H_2O = C_5H_7N NH_2$ (URECH, B. 6, 1117). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 152°. Sehr löslich in schwerer in kaltem Wasser. Sublimirt leicht. — Zerfällt beim Erhitzen mit conc säure, im Rohr auf 120°, in CO_2 , H_2S , NH_3 und Acetonsäure: $C_5H_7NSO_2 + 3(CH_3)_2C(OH).CO_2H + CO_2 + H_2S + NH_3$. — $Ag.C_5H_8NSO_2$. Wird aus sehr ver Lösung der Säure und $AgNO_3$ erhalten. — Schwer löslich.

Acetonylcarbaminat $C_5H_7NO_3$. *Bildung*. Kocht man Thiacetonuraminsäu Bleilösung oder mit Ag_2O , so wird aller Schwefel als PbS (resp. Ag_2S) abgeschied Lösung befindet sich die Säure $C_5H_7NO_3$. $C_5H_7NO_2S + H_2O = C_5H_7NO_3$ (URECH, B. 11, 467). — Die freie Säure krystallisirt aus Wasser in länglichen Pr Schmelzp.: 75,5—76° (URECH, B. 13, 485). Destillirbar. Löslich in Wasser, Alkohol Aether. — Zerfällt beim Erhitzen mit conc. Salzsäure oder mit Barytwasser in CO_2 , NH_3 Acetonsäure. — $Ag.C_5H_8NO_3$. Krystalle; — $2C_5H_7NO_3.AgNO_3$. Krystallinisch (URECH, A. 13

Glyoxylharnstoff $C_3H_4N_2O_3$. Es existiren 2 Verbindungen von dieser Zusar setzung, vielleicht den Formeln $CO \begin{smallmatrix} \text{NH.CH(OH)} \\ \text{NH.CO} \end{smallmatrix}$ und $CO \begin{smallmatrix} \text{NH}_2 \\ \text{NH.CO.CO.H} \end{smallmatrix}$ entspre

1. **Allantursäure** (Lantanursäure, Diffluan). *Bildung*. Beim Kochen Allantoin mit Salpetersäure oder mit PbO_2 , oder beim Erhitzen mit Wasser im Rol 110—140° (PELOUZE, A. 44, 107; SCHLIEPER, A. 67, 216; MULDER, A. 159, 359). $C_4H_6 (Allantoin) + H_2O = CO(NH_2)_2$ (Harnstoff) + $C_3H_4N_2O_3$; — entsteht, neben Gly und viel Harnstoff, bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf Allantoin (RHEI A. 134, 220). — Beim Kochen von Allantoinsäure $C_4H_8N_4O_4$ (PONOMAREW, Z. 1 oder von Alloxansäure mit Wasser, neben anderen Produkten (SCHLIEPER, A. 56, 5 der Einwirkung von HJ auf Alloxansäure wird nur wenig Allantursäure gebildet (BA A. 119, 127). — Bei der Oxydation von Hydantoin (Glykolyharnstoff). $C_3H_4N_2O_3 + C_3H_4N_2O_3$ (BAEYER, A. 117, 179; 130, 160). Beim Kochen von Uroxansäure mit W $C_5H_8N_4O_6 = C_3H_4N_2O_3 + CO_2 + CO(NH_2)_2$ (MEDICUS, B. 9, 1162; PONOMAREW. 2155). — Gummiartig, zerfließlich. Unlöslich in Alkohol. Zerfällt beim Kochen Kalilauge glatt in CO_2 und NH_3 (Spaltungsprodukte von Harnstoff), Essigsäure Oxalsäure (Spaltungsprodukte der Glyoxylsäure). I. $C_3H_4N_2O_3 + H_2O = CO(NH_2)_2 + C_2H_2O_3$ — II. $CO(NH_2)_2 + H_2O = CO_2 + 2NH_3$ und $3C_2H_2O_3 + H_2O = C_2H_4O_3 + 2C_2H_2O_3$ (MEDICUS, B. 10, 544). — Die Salze sind meist amorph. — $K.C_3H_3N_2O_3.C_3H_4N_2O_3$ + Rinden, löslich in 9—10 Thln. kaltem Wasser (SCHLIEPER). — $Ba(C_3H_3N_2O_3)_2$. Amorph leicht löslich in Wasser; wird aus der wässrigen Lösung, durch Alkohol, in Flocken (MEDICUS, B. 9, 1163). — Hält lufttrocken $3H_2O$ (PONOMAREW). — $Pb_2.C_3H_3N_2O_3$ (2). *Darstellung*. Durch Fällen des Kaliumsalzes mit Bleizucker und NH_3 (SCHLIEPER. — I unlöslich in kaltem Wasser und Alkohol. — Aus neutraler Lösung wird das Salz $Pb_2C_3H_3N_2O_3 + 3H_2O$ gefällt. Es ist unlöslich in Wasser (PONOMAREW).

Glyoxylharnstoff. *Bildung.* Oxonsäure zerfällt leicht in Glyoxylharnstoff, CO_2 und NH_3 . $\text{C}_2\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_2\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_3 + \text{CO}_2 + \text{NH}_3$. Versetzt man eine Lösung von neutralem oxonsaurem Kalium mit Essigsäure, so krystallisirt das Kaliumsalz des Glyoxylharnstoffes aus (MEDICUS, A. 175, 234). — Dicke Nadeln, reichlich in heissem Wasser löslich, weniger in kaltem. — $\text{K.C}_2\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_3$. Krystallpulver in Wasser ziemlich schwer löslich. — $\text{Ag.C}_2\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_3$. Pulver.

Glyoxyldiureid, Allantoïn $\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_3 = \text{CO} \begin{matrix} \text{NH.CH.NH.CONH}_2 \\ \text{NH.CO} \end{matrix}$ (GRIMAUD) $\begin{matrix} \text{NH.CO} \\ \text{NH.CO} \end{matrix}$ (SCHORLEMMER). *Vorkommen.* In der Allantoïsflüssigkeit der Harnsäure (LASSAIGNE); im Harn säugender Kälber (WÖHLER, A. 70, 220); im Hundeharn bei gesteigerter Respiration (FRERICHS, STAEDLER, J. 1854, 714) und nach dem Einnehmen von Harnsäure (SALKOWSKI, B. 9, 721), zuweilen auch im Harn gesunder Hunde (SALKOWSKI, B. 11, 10; MEISSNER, JOLLY, Z. 1865, 131). — *Bildung.* Bei der Oxydation von Harnsäure mit Wasser und Bleisuperoxyd (LIEBIG, WÖHLER, A. 26, 245), mit Wasser und Braunstein (HEELER, Z. 1866, 746), mit rothem Blutlaugensalz und Aetzkali (SCHLIEPER, A. 67, 219), mit Ozon (GORUP, A. 110, 94), mit Chamäleonlösung (NEUBAUER, A. 99, 217; CLAUS, B. 7, 230). $\text{C}_2\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_3 + \text{O} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{C}_2\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_3$. — Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Dialursäure. $2\text{C}_2\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_3 + 2\text{N}_2\text{O}_5 = \text{C}_4\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_3 + 4\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{NO} + 2\text{N}_2$ (BES, A. Spl. 7, 337). — Bei 10stündigem Erhitzen von 1 Thl. Glyoxylsäure mit 2 Thln. Harnstoff auf 100°. $2\text{C}_2\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_3 + \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_3 = \text{C}_4\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ (GRIMAUD, A. ch. 5, 11, 9). — *Darstellung.* Man trägt in mit Wasser angerührte Harnsäure 161 Thle. allmählich 1 unter Vermeidung von Erhitzung 100 Thle. KMnO_4 ein, filtrirt die Lösung, sobald sie farblos wird, ab und säuert das Filtrat mit Essigsäure an (CLAUS).

Monokline Säulen (DAUBER, J. 1849, 511; KEFERSTEIN, J. 1856, 701). 1 Thl. löst sich in 131,5 Thln. Wasser von 21,8° (GRIMAUD), in 160 Thln. Wasser von 20° (LIEBIG, WÖHLER), leichter in Alkohol. Reagirt neutral. Entwickelt bei der trocknen Destillation Ammonium. Zerfällt beim Erwärmen mit Vitriolöl in CO , NH_3 und CO_2 . $\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O} = 2\text{CO} + 4\text{NH}_3 + 2\text{CO}_2$. — Wird von Salpetersäure (spec. Gew. = 1,35) zu Allanture $\text{C}_4\text{H}_2\text{N}_4\text{O}_5$ oxydirt; mit rothem Blutlaugensalz und Aetzkali entsteht Allantoxansäure $\text{C}_4\text{H}_2\text{N}_4\text{O}_5$. — Wird durch Natriumamalgam zu Glykoluril $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_3$ reducirt. Mit Jodwasserstoff entstehen Hydantoin und Harnstoff. $\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_3 + 2\text{HJ} = \text{CO.NH}_2 + \text{N}_2\text{H}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}) + \text{J}_2$. — Beim Erhitzen mit Wasser auf 110–140°, beim Kochen mit Superoxyd oder bei der Einwirkung von Salpetersäure tritt Spaltung in Harnstoff und Allantursäure $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_3$ ein. Eine gleiche Spaltung erfolgt auch bei der Einwirkung von Alkalien; diese zerlegen aber die Allantursäure gleich weiter in Glyoxylsäure und Harnstoff. Nach der Wirkung des überschüssigen Alkalis wird der gebildete Harnstoff in CO_2 und NH_3 zerlegt, die Glyoxylsäure aber in Oxalsäure und Glykolsäure zerlegt. Daher erhält man beim Kochen von Allantoïn mit Barytwasser: CO_2 , NH_3 , Oxalsäure und Hydantoin (EYER, A. 130, 163). Beim Kochen mit conc. Kalilauge werden CO_2 , NH_3 , Essigsäure und Oxalsäure gebildet. $3\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_3 + 13\text{H}_2\text{O} = 12\text{NH}_3 + 6\text{CO}_2 + \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_3 + 2\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_3$ (CLAUS, B. 7, 230). Allantoïn löst sich unverändert in Kalilauge, bleibt die Lösung lange Zeit stehen, so enthält sie allantoïnsaures Kalium $\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_3\text{K}$.

Allantoïn verbindet sich direkt mit Metalloxyden (LIMPRICHT, A. 88, 94); namentlich mit Quecksilberoxydsalzen Niederschläge, nach Art des Harnstoffes. Bei Gegenwart von Allantoïn ist deshalb das LIEBIG'sche Verfahren der Harnstofftitrirung im Harn nicht anwendbar. — Bleibt eine wässrige Allantoïnlösung bei 30° mit Hefe stehen, so ist nach 4 Tagen alles Allantoïn verschwunden, und die Lösung hält NH_3 , CO_2 , Oxalsäure, Harnstoff und Glykolsäure (?) (WÖHLER, A. 88, 100).

Salpetersaures Allantoïn $\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_3\text{HNO}_3$. *Darstellung.* Man übergießt Allantoïn mit gewöhnlicher Salpetersäure und lässt das Gemisch über Kalk stehen (MULDER, A. 159, 10). — Amorph. Wird von Wasser oder Alkohol zerlegt, unter Abscheidung von Allantoïn.

Verbindungen des Allantoïns mit Basen. $\text{K.C}_4\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_3$. *Darstellung.* Man löst Allantoïn in Kalilauge, gibt Alkohol hinzu und verdunstet die Lösung über Kalk (MULDER, A. 159, 362). — Seideglänzende Masse. Sehr löslich in Wasser. Reagirt alkalisch. Giebt mit Oxalsäure nach einiger Zeit einen Niederschlag von Allantoin. — $\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_3\text{ZnO}$. Sehr löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (LIMPRICHT). — $2\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_3\text{CdO}$ L. — Die wässrige Lösung des Allantoïns löst bei Siedehitze Quecksilberoxyd, aus der Lösung scheidet sich zunächst die Verbindung $6\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_3\text{.5HgO}$ als ein amorphes, in Alkohol und kaltem Wasser unlösliches Pulver ab. Gelöst bleibt die terpenartige Verbindung $10\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_3\text{.3HgO}$. — Beim Uebergießen mit Wasser geht diese Verbindung in den pulverigen Körper $3\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_3\text{.2HgO}$ über. — Allantoïn wird nicht gefällt durch Sublimat, giebt aber mit HgNO_3 einen amorphen Niederschlag $3\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_3\text{.5HgO}$ (LIMPRICHT). — $10\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_3\text{.3PbO}$ — $6\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_3\text{.CuO}$. Grüne Krystalle. —

$\text{Ag.C}_4\text{H}_5\text{N}_4\text{O}_3$. Amorphes Pulver, wird durch Fällen einer Allantoinlösung mit Ag.NO_3 , NH_3 erhalten (LIEBIG, WÖHLER).

Methylallantoin $\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_3 = \text{C}_4\text{H}_7\text{N}_4\text{O}_3.\text{CH}_3$. *Bildung.* Bei der Oxydation Methylharnsäure mit Kaliumpermanganatlösung in der Kälte (HILL, B. 9, 1090). verfährt wie bei der Darstellung von Allantoin; filtrirt die farblos gewordene Flüssigkeit sofort ab, säuert das Filtrat mit Essigsäure an und verdunstet. — Monokline Prismen. Schmilzt unter Zersetzung bei 225° . Leicht löslich in heißem Wasser, wenig in kaltem Wasser und in Alkohol; unlöslich in Aether. Zerfällt beim Erhitzen mit concentrirter wasserstoffsäure in Harnstoff und Methylhydantoin. — $\text{Ag.C}_5\text{H}_7\text{N}_4\text{O}_3$. Kurze Prismen. Unlöslich in kaltem Wasser, leicht in heißem.

Allantoinsäure $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_4 = \text{NH}_2.\text{CO.NH.CH}(\text{CO}_2\text{H}).\text{NH.CO.NH}_2$. *Bildung.* 2—3tägigem Stehen einer Lösung von Allantoin in Kalilauge (SCHLIEPER, A. 67, MULDER, A. 159, 362; PONOMAREW, Ж. 11, 13). — Die freie Säure gewinnt man durch Zersetzen des Kaliumsalzes mit verd. Schwefelsäure in der Kälte (P.). Sie bildet ein Krystallpulver, das sich schwer in kaltem Wasser löst. Beim Erwärmen mit Wasser zerfällt in Harnstoff und Allantursäure. $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_4 = \text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_3$.

Salze: PONOMAREW. Die Alkalisalze (auch das Ammoniumsalz) entstehen bei 2tägigem Stehen der Lösung von Allantoin in Alkalien. — $\text{NH}_4.\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_4\text{O}_4$. Krystallpulver. — $\text{Na.C}_4\text{H}_7\text{N}_4\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$. Kleine Nadeln. Wird aus der wässrigen Lösung durch Alkohol gefällt. — $\text{K.C}_4\text{H}_7\text{N}_4\text{O}_4$. Krystalle. Leicht löslich in Wasser, kaum in Alkohol. Reagirt sauer (MULDER). — $\text{Ba}(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_4\text{O}_4)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. Krystallinisch; leicht löslich in Wasser. — $\text{Pb}(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_4\text{O}_4)_2 + \text{H}_2\text{O}$. Krystallinischer Niederschlag. — $\text{Ag.C}_4\text{H}_7\text{N}_4\text{O}_4$. Krystallinischer Niederschlag.

Glykoluril $\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_2 = \text{CO} \begin{matrix} \text{NH.C:N.CO.NH}_2 \\ \text{NH.CH}_2 \end{matrix}$ (?) (PONOMAREW). *Bildung.*

der Einwirkung von Natriumamalgam auf Allantoin. $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_3 - \text{O} = \text{C}_4\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_2$ (REIMANN, A. 134, 219). — *Darstellung.* Man löst 1 Thl. Allantoin in 30 Thln. kochendem Wasser und setzt allmählich 1 procentiges Natriumamalgam hinzu. Die Lösung wird durch Schwefelwasserstoff immer schwach sauer erhalten. — Kleine Oktaëder oder (bei langsamer Krystallisation) spießförmige Nadeln. In Wasser schwerer löslich als Allantoin. In heißem Ammoniak leichter löslicher als in heißem Wasser. Indifferent. Wird von concentrirter Jodwasserstoffsäure nicht verändert. Unzersetzt löslich in concentrirter Salz- oder Schwefelsäure. Zerfällt beim Kochen mit verdünnter Salzsäure in Harnstoff und Hydantoin und beim Kochen mit Barythydrat in Harnstoff (resp. CO_2 und NH_3) und Hydantoinsäure. — $\text{Ag}_2.\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_2$. Wird durch Fällen einer heißen Glykolurillösung mit AgNO_3 und NH_3 in dicken, strohgelben Flocken erhalten.

Allansäure $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}_5\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Allantoin, neben Harnstoff und Allantursäure (MULDER, A. 159, 353). — *Darstellung.* Man übergießt feingeriebenes Allantoin allmählich und unter Abkühlen mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,35), welche viel NO_2 enthält. Die Lösung bleibt in einer feuchten Atmosphäre stehen, bis sich Krystalle abscheiden, die man aus wenig lauwarmem Wasser umkrystallisirt. Nadeln. Wenig löslich in kaltem Wasser. Zersetzt sich bei $210-220^\circ$, ohne zu schmelzen. Reagirt sauer. — $\text{NH}_4.\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_5\text{O}_5$. Prismen. — $\text{Pb}(\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_5\text{O}_5)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. Warzen; — $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_5\text{O}_5$ $\text{Pb}(\text{OH})$. Wird durch Fällen der Säure mit Bleiessig erhalten. Ueberschüssiger Bleiessig erzeugt einen Niederschlag $2\text{Pb}(\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_5\text{O}_5)_2.5\text{Pb}(\text{OH})_2$. — $\text{Ag.C}_4\text{H}_4\text{N}_5\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$. Amorpher Niederschlag, löst sich in warmem Wasser und krystallisirt daraus beim Erkalten.

Allantoxansäure $\text{C}_4\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_4 = \text{CO} \begin{matrix} \text{NH.CO} \\ \text{NH.C:N.CO}_2\text{H} \end{matrix}$ (?) *Bildung.* Beim

Handeln von Allantoin mit rothem Blutlaugensalz und Aetzkali (EMBDEN, A. 167) oder mit Kali und Kaliumpermanganat (MULDER, B. 8, 1292). $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_3 + \text{O} = \text{C}_4\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_4 + \text{NH}_3$. — *Darstellung.* Man löst 4 Thle. Allantoin in 20 Thln. Kalilauge (spec. Gew. = 1,1) und fügt allmählich und unter Abkühlen eine, mit 14 Thln. Kalilauge (spec. Gew. = 1,1) versetzte, concentrirte Lösung von 2,5 Thln. KMnO_4 hinzu. Aus dem Filtrat wird durch Neutralisiren mit Essigsäure saures allantoxansaures Kalium gefällt (PONOMAREW, Ж. 11, 19). — Die Allantoxansäure existirt nicht: sie zerfällt bei der Abscheidung aus Salzen in CO_2 und Allantoxaidin. Das (saure) Kaliumsalz zerfällt beim Kochen mit Wasser in CO_2 , Ameisensäure und Biuret. $\text{C}_4\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_4.\text{K} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{CHO}_2.\text{K} + \text{C}_2\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_2$. — Bei der Einwirkung von Natriumamalgam entsteht aus Allantoxansäure Hydroxonsäure $\text{C}_4\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_4$. — Die neutralen Alkalisalze werden nur durch Neutralisiren der Säure mit freiem Alkali erhalten. Alle neutralen Salze — das neutrale Bleisalz ausgenommen — gehen bei Versetzen mit Essigsäure in saure Salze über.

Salze: PONOMAREW. — $\text{NH}_4.\text{C}_4\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_4$. Dünne Nadeln; schwer löslich in kaltem Wasser. — $(\text{NH}_4)_2.\text{C}_4\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_4$. Krystalle, in Wasser leichter löslich als das saure Salz. — $\text{K.C}_4\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_4$.

ideglänzende Nadeln. 1 Thl. löst sich in 160 Thln. kaltem Wasser. **EMDEN.** Wird von Säure, in der Kälte, nicht zersetzt. — $K_2C_4H_7N_3O_4 + H_2O$. Asbestähnliche Nadeln. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $BaC_4H_7N_3O_4 + 6H_2O$. Krystallinsch., in kaltem Wasser fast unlöslich; — $BaC_4H_7N_3O_4 + 2H_2O$. Wird durch Fällen des neutralen Kaliumsalzes mit $BaCl_2$ erhalten. — $Pb_2C_4H_7N_3O_4 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Sehr dünne Nadeln; — $PbC_4H_7N_3O_4$. — $C_4H_7N_3O_4$. Krystallinischer Niederschlag, unlöslich in Wasser; — $Ag_2C_4H_7N_3O_4$. Gelatinöser Niederschlag.

Der saure Aethylester $C_2H_5C_4H_7N_3O_4$ wird aus dem sauren Silbersalze und Jodäthyl erhalten (P.). — Honigartige Masse.

Allantoxäidin $C_4H_3N_3O_4 + H_2O = CO \begin{smallmatrix} / NH.CO \\ NH.CO \backslash \end{smallmatrix} + H_2O$. *Bildung.* Allantoxanure zerfällt, im Momente des Freiwerdens, in CO_2 und Allantoxäidin (PONOMAREW, *Z.* 47). — *Darstellung.* Man übergießt allantoxansaures Blei mit siedendem Wasser, leitet S ein und verdampft das Filtrat im Wasserbade. — Glänzende, kleine Prismen oder Tafeln. Nicht löslich in siedendem Wasser, viel schwerer in kaltem; schwer löslich in Alkohol, löslich in Aether. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen, unter Abgabe von NH_3 , NH_4 und Cyansäure. Reagirt sauer und verhält sich wie eine einbasische Säure; die Salze sind aber äußerst unbeständig. Schon beim Versetzen einer wässrigen Allantoxäidinlösung mit Alkalicarbonaten tritt Zerlegung in Biuret und Ameisensäure ein. $C_4H_3N_3O_4 + 2H_2O = C_2H_3N_3O_4 + CH_2O_2$. Dieselbe Zersetzung erfolgt beim Kochen von Allantoxäidin mit Wasser. — $K.C_4H_3N_3O_4$. *Darstellung.* Man löst Allantoxäidin in Wasser und fällt die Lösung mit Alkohol. — Krystallinischer Niederschlag. — $Ag.C_4H_3N_3O_4$. Amorpher Niederschlag, unlöslich in Wasser.

Hydroxonsäure, $C_4H_{10}N_4O_7$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf eine wässrige Lösung von saurem allantoxansaurem Kalium. $2C_4H_3N_3O_4K + 6H \rightarrow C_4H_{10}N_4O_7K + H_2O$ (PONOMAREW, *Z.* 11, 56). Die freie Säure wird durch Kochen des Kaliumsalzes mit conc. Salzsäure erhalten. Sie bildet ein schweres Krystallpulver und löst sich schwer sowohl in kaltem, wie im heißen Wasser. Wird beim Kochen mit Salz- oder Salpetersäure nicht verändert. Beim Erhitzen mit Salzsäure, im Rohr auf 150° , entstehen CO_2 , NH_3 und wenig CO . Zerfällt bei längerem Kochen mit Bromwasser in CO , CO_2 und Biuret. Beim Behandeln mit alkalischer Kaliumpermanganatlösung wird Allantoxonsäure gebildet. — Kräftige zweibasische Säure. $(NH_4)_2C_4H_8N_4O_7$. Kleine Nadeln; schwer löslich in kaltem Wasser. — $Na_2C_4H_8N_4O_7$. K.A. Kleine Prismen; löslich in 1—65 Thln. kaltem Wasser. — $Mg.A + 4H_2O$. — $Ba.A + 2H_2O$. Krystallinscher Niederschlag. — $Pb.A + 1\frac{1}{2}H_2O$. Pulvriger Niederschlag. — $Ag.A + 2H_2O$. Krystallinscher Niederschlag.

Harnstoffderivate der Brenztraubensäure (GRIMAUD, *A. ch.* 5, 11, 174).

1. **Pyvuril** $C_5H_5N_3O_4 = CO \begin{smallmatrix} / NH.COCH_2.NH.CO.NH \\ \backslash NH.CO \end{smallmatrix}$. (2). Homolog mit Allantoin.

Bildung. Durch 1—2stündiges Erhitzen von 1 Thl. Brenztraubensäure mit 2 Thln. Harnstoff auf 100° . $C_3H_3O_4 + 2CO.NH_2 \rightarrow C_5H_5N_3O_4 + 2H_2O$. Gleichzeitig erfolgt eine sekundäre Reaktion, bei der CO und brenztraubensaures Ammoniak gebildet werden. $C_3H_3O_4 + CH_3N_2O + H_2O = CO_2 + 2C_2H_3O_4.NH_2$. Durch kochenden Alkohol entzieht man dem Produkt das brenztraubensaure Ammoniak und unveränderten Harnstoff. Den Rückstand löst man in 10 Thln. siedenden Wassers. Rhombische Tafeln. Wenig löslich in kaltem Wasser, löslich in 10 Thln. kochenden Wassers. Unlöslich in Alkohol und Aether. Zerfällt bei mehrtägigem Erhitzen auf 155 — 160° in 2 amorphe Körper, von denen der eine (Tetrapyruvintetrureid) unlöslich ist. Zerfällt beim Kochen mit Baryt in Harnstoff (resp. CO_2 und NH_3), Oxalsäure u. a. Säuren. Wird beim Kochen mit verdünnter Salzsäure in Harnstoff und Dipyrvintriureid $C_4H_4N_3O_4$, beim Kochen mit concentrirter Säure aber in Harnstoff und Pyruvinureid $C_4H_3N_3O_4$ gespalten. Mit conc. Salpetersäure entsteht Nitropyrvinureid $C_4H_3(NO)N_3O_4$.

2. **Tribromanhydropyvuril** $C_5HBrN_3O_4$. *Bildung.* Bei mehrstündigem Erhitzen von gleichen Theilen Tribrombrenztraubensäure und Harnstoff auf 100° . $C_5HBrO_4 + CO.NH_2 \rightarrow C_5HBrN_3O_4 + 3H_2O$. Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 180° . Leicht löslich bei Siedehitze in Wasser und Alkohol. Giebt mit ammoniakalischer Silberlösung, schon in der Kälte, einen Niederschlag von $AgBr$ und metallischem Silber.

3. **Pyruvinureid** $C_4H_3N_3O_4 = CO \begin{smallmatrix} / N : CCH_2 \\ \backslash NH.CO \end{smallmatrix}$. *Bildung.* Beim Kochen von Pyvuril mit conc. Salzsäure. $C_5H_5N_3O_4 = C_4H_3N_3O_4 + CO.NH_2$. Man verdunstet zur Trockne und übergießt den Rückstand mit Alkohol. Nach 24stündigem Stehen wird der Alkohol abfiltrirt und das Unlösliche aus Wasser umkrystallisirt. Krystallinischer Niederschlag. Ziemlich leicht löslich in siedendem Wasser, unlöslich in Alkohol.

4. Nitropyrvinureid $C_4H_3N_3O_4 = CO \begin{smallmatrix} N : C.CH_2(NO_2) \\ NH.CO \end{smallmatrix}$. *Darstellung.* Ma

Pyvuril mit 4—5 Thln. gewöhnlicher Salpetersäure und verdampft bis zu Syrupconsistenz erkaltete Rückstand wird mit 2—3 Thln. Wasser gewaschen und das Ungelöste in 2 siedenden Wassers aufgenommen. — Hellgelbe, glänzende Blättchen. Schmilzt und zersetzt oberhalb 200°. Wenig löslich in kaltem Wasser, löslich in 25 Thln. siedenden Wasser. Löst sich mit gelber Farbe in Alkalien; die Lösung in Kali zersetzt sich beim Kochen. Zerlegt bei Siedehitze die Carbonate; giebt mit Blei- und Silber gelatinöse Niederschläge, z. B. $Ag_2.C_4HN_3O_4$. — Zerfällt beim Kochen mit Brom in Brompikrin und Parabansäure. $C_4H_3N_3O_4 + 6Br + H_2O = CBr_3(NO_2) + C_2H_2 + 3HBr$.

5. Dipyrvintriureid $C_9H_{12}N_6O_5$. *Bildung.* Pyvuril zerfällt beim Kochen verd. Salzsäure in Harnstoff und Dipyrvintriureid. $2C_5H_8N_4O_3 = CO(NH_2)_2 + C_9H_{12}N_6O_5$. — Beim Erhitzen gleicher Theile Harnstoff und Brenztraubensäure auf 100°. $3C_6H_8N_4O_3 + 2C_6H_4O_3 = C_9H_{12}N_6O_5 + 4H_2O$. — Krystallisirt aus heißem Wasser in langen Nadeln. Zersetzt sich beim Erhitzen ohne zu schmelzen. Fast unlöslich in kaltem Wasser, löslich in mehr als 250 Thln. siedenden Wassers. Löst sich sehr leicht in kalten Alkalien und verbindet sich mit ihnen zu Verbindungen. Zerfällt beim Kochen mit Alkalien und Baryt in Harnstoff, Brenztraubensäure und Pyvuril. $C_9H_{12}N_6O_5 + 2H_2O = CO(NH_2)_2 + C_6H_8N_4O_3$. — Beim Erwärmen mit Salpetersäure wird Nitropyrvinureid gebildet.

6. Tripyrvin tetraureid $C_{13}H_{16}N_8O_7$. *Bildung.* Entsteht, neben Dipyrvintriureid, beim Erhitzen gleicher Theile Brenztraubensäure und Harnstoff auf 100° und bleibt beim Ausziehen des Triureids mit kochendem Wasser zurück. — Amorphes Pulver. Völlig unlöslich in Wasser. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Löst sich leicht in Alkalien und ist daraus durch Säuren, selbst durch CO_2 , fällbar.

7. Tetrapyrvin tetraureid. $C_{16}H_{16}N_8O_8$. *Bildung.* Bei mehrtägigem Erhitzen von Pyvuril auf 170°. — Amorph, völlig unlöslich in Wasser. Wird beim Uebergießen mit Alkalien gelatinös, löst sich allmählich und wird aus der alkalischen Lösung durch Salzsäure als voluminöse Gallerte gefällt.

Harnstoffderivate der Oxalsäure. 1. Oxalylharnstoff (Parabansäure) $C_5H_4N_4O_3 = CO \begin{smallmatrix} NH.CO \\ NH.CO \end{smallmatrix}$. *Bildung.* Beim Kochen von Harnsäure mit mäßig starker Salpetersäure (LIEBIG, WÖHLER, A. 26, 285) oder mit Braunstein und verd. Schwefelsäure (WHEELER, Z. 1866, 746). $C_5H_4N_4O_3 + O_2 + H_2O = CO_2 + C_3H_2N_2O_3 + CO(NH_2)_2$. Erwärmen von Harnsäure mit Salzsäure und Kaliumchlorat (LAURENT, GERHARDT, ch. [3] 24, 175) oder mit Brom und Wasser (HARDY, J. 1864, 631). In allen Fällen wird die Harnsäure zunächst in Harnstoff und Alloxan gespalten, und letztere oxydirt sich dann weiter. — Alloxantin giebt beim Erwärmen mit Vitriolöl Brenztraubensäure und Parabansäure (FINCKH, A. 132, 304). Beim Behandeln von Guanin mit Salzsäure und $KClO_3$ (STRECKER, A. 118, 156). Beim Kochen von Nitropyrvinureid mit Wasser; beim Erhitzen von Oxalursäure $POCl_3$ (S. 759) (GRIMAU, A. ch. [5] 11, 380). Uebergießen eines Gemenges von Oxalsäure und Harnstoff mit PCl_3 . $CO(NH_2)_2 + C_2O_3 = CO.(NH_2)_2C_2O_3 + 2H_2O$ (PONOMAREW, Bl. 18, 97). — *Darstellung.* Man erwärmt 3 Thle. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,3) auf 70° und trägt rasch und in kleinen Antheilen 1 Thl. Harnsäure ein. Die Lösung wird anfangs auf freiem Feuer und dann im Wasserbade verdunstet. Die ausgeschiedene Parabansäure wird aus Wasser umkrystallisirt (MENSCHUTKIN, A. 172, 227). — Man übergießt Harnsäure mit wenig Wasser und fügt überschüssiges Brom hinzu. (NIEBER, Bl. 22, 56). — Breite Nadeln (monokline Säulen SCHABUS, J. 1854, 470). Löst sich in 21,2 Thln. Wasser von 8° (TOLLENS, WAGNER, A. 166, 322). — Einbasische Säure. Die Salze sind sehr unbeständig und gehen schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Wasseraufnahme, in oxalursäure Salze über. Beim Kochen mit Alkalien tritt Spaltung in Oxalsäure und Harnstoff ein. — Wird von H_2S nicht angegriffen, aber mit Zinksalzsäure entsteht ein Reduktionsprodukt (Oxalantin).

Hydrat $C_5H_4N_4O_3 + H_2O$ (TOLLENS, WAGNER, A. 166, 321). *Darstellung.* Man trägt sehr langsam 1 Thl. reine Harnsäure in 3 Thle. auf 60° erwärmte Salpetersäure (spec. Gew. = 1,3) ein und hält die Temperatur der Mischung auf 35—55°. Zuletzt wird die Mischung erwärmt und dann in die Kälte gestellt (TOLLENS, A. 175, 227). — Große Krystalle. Löst sich in 7,4 Thln. Wasser von 8°. Verliert bei 150—160° das Krystallwasser und krystallisirt nun aus Wasser ohne Krystallwasser.

Salze: MENSCHUTKIN. — $NH_4.C_3HN_2O_3$. *Darstellung.* Durch Fällen einer Lösung von Parabansäure in absolutem Alkohol mit alkoholischem Ammoniak. — Krystallinisches Pulver, unlöslich in Alkohol. Das trockne Salz hinterlässt bei 100° freie Parabansäure. Die wässrige Lösung

des Salzes geht beim Erwärmen rasch in oxalursäures Ammoniak über. Beim Erhitzen mit wässrigem Ammoniak im Rohr auf 100° entsteht Oxaluramid. — Na.Ä. — K.Ä. Nach Fällen von überschüssiger alkoholischer Parabansäurelösung mit Kaliumalkoholat. Wendet man alkoholische Kalilauge an, so entsteht nur oxalursäures Kalium. — $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$. Wird durch Fällen von Parabansäure mit Silberlösung als krystall. Niederschlag erhalten. — Unlöslich in Wasser, löslich in HNO_3 . — $\text{Ag}(\text{C}_2\text{H}_3\text{N}_2\text{O}_4)$. *ang.* Man fällt 2 Mol. Parabansäure mit 3 Mol. AgNO_3 , filtrirt vom Niederschlage (O_2) ab, erhitzt das Filtrat auf 80–90° und fällt mit NH_3 . Der Niederschlag wird in H_2O zertheilt und tropfenweise Salpetersäure zugegeben, bis $\frac{1}{4}$ des Niederschlages sich gelöst. Aus dem erwärmten Filtrat fällt man durch NH_3 das Salz $\text{Ag}(\text{C}_2\text{H}_3\text{N}_2\text{O}_4)$ aus. Dasselbe ist ein krystallinischer, in Wasser unlöslicher Niederschlag, der sich äußerst leicht in H_2O löst.

Parabansaurer Harnstoff $\text{C}_2\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_5(\text{CO}(\text{NH}_2)_2)$. Viereckige, rhombische Tafeln (H. L. ASHWORTH, *J.* 1855, 689). Schwer löslich in kaltem Wasser, löslich in Alkohol (H. L. ASHWORTH, 1856, 699).

Methylparabansäure $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_5 = \text{CO}(\text{N}_2\text{H}(\text{CH}_3))\text{C}_2\text{O}_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Nitrosokreatinin mit Salzsäure auf 100° (DESSAIGNES, *A.* 97, 342; vgl. MÄRCKER, 15; STRECKER, *A.* 118, 164). Beim Kochen von Methylharnsäure mit 5–6 Thln. Salzsäure (spec. Gew. = 1,3) (HILL, *B.* 9, 1063). — Beim Kochen von Theobromin mit Salzsäuregemisch (6,5 g Theobromin, 12 g $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$, 14 g H_2SO_4 , 250 g H_2O) (MALY, HINTEREGGER, *M.* 2, 95). Die Flüssigkeit wird, zur Gewinnung der Methylparabansäure, abgeseiht. — Glänzende Nadeln oder rhombische (?) Prismen. Schmelzp.: 149,5° (HILL). Zerfällt durch Alkalien und Baryt, schon in der Kälte, in Oxalsäure und Methylharnstoff. Löst sich langsam und ziemlich wenig in kaltem Wasser, leicht in heißem; löslich in Alkohol und Aether. Reagirt schwach sauer. — $\text{Ag}(\text{C}_4\text{H}_3\text{N}_2\text{O}_5)$. Nadeln, löslich in heißem Wasser (H.).

Methylparabansäure, (Cholestrophan) $\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_5 = \text{CO}(\text{N}_2(\text{CH}_3)_2)\text{C}_2\text{O}_2$. *Bildung.* Erhalten von Caffein mit Salpetersäure (STENHOUSE, *A.* 45, 371; 46, 229) oder beim Erhitzen von Chlor in mit Wasser angerührtes Caffein (ROCHLEDER, *A.* 73, 57). Aus wässrigem Silber $\text{Ag}_2(\text{C}_8\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_5)$ und Jodmethyl (STRECKER, *A.* 118, 174). — *Darstellung.* Erhitzen 4–6 Stunden lang ein Gemenge von 30 g Caffein, 42,7 g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 56,2 g H_2SO_4 in 100 ccm. Wasser. Das meiste Cholestrophan scheidet sich ab, der Rest wird durch sehr häufiges Umrühren der Flüssigkeit mit Aether erhalten (MALY, HINTEREGGER, *M.* 2, 88). — Blättchen. Schmelzp.: 145,5° (MALY, HINTEREGGER). Destillirt unzersetzt bei 275–277° (MESSCHUTSKIN, 902). Löslich in 3 Thln. kaltem Wasser (ST.); 1 Thl. löst sich bei 20° in 5,54 Thln. (MALY, H.). Schwer löslich in kaltem Alkohol (M.). Zerfällt durch alkoholische Barytlösung, schon in der Kälte, glatt in Oxalsäure und Dimethylharnstoff CH_3NH_2 . Geht beim Erwärmen mit Wasser und BaCO_3 in Dimethyloxamid über. — Zerfällt beim Kochen mit Kalilauge unter Abscheidung von CO_2 , Oxalsäure und Methylamin (?) (ROCHLEDER, *A.* 73, 123). Wird beim Erhitzen mit Salzsäure glatt gespalten in CO_2 , Oxalsäure und Methylamin (CALM, *B.* 12, 625). — Liefert beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak Dimethoxaluramid.

Äthyl und Parabansäure $\text{C}_4\text{H}_7\text{NO}_5\text{J}$. *Bildung.* Bei mehrtägigem Erhitzen von Jodäthyl, 3–4 Thln. jodhaltigem Jodäthyl und 2 Thln. Alkohol (ca. 100°) auf 100° (HLASIWETZ, *A.* 103, 200). — Glänzende, grüne Prismen (aus Alkohol). Löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Beim Kochen entweicht Jod, und es entstehen NH_4J und Oxalsäure. Zerfällt mit alkoholischem Ammoniak in Oxamid, Jodammonium und Weingeist $2\text{C}_4\text{H}_7\text{NO}_5\text{J} + 6\text{NH}_3 \rightarrow 3\text{C}_2\text{O}_2\text{NH}_2 + 6\text{C}_2\text{H}_5\text{O} + 2\text{NH}_4\text{J}$.

Oxalursäure $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_4 = \text{NH}_2\text{CO}(\text{NH}_2)\text{C}_2\text{O}_2\text{OH}$. *Vorkommen.* Oxalursäures Ammoniak ist in kleiner Menge im menschlichen Harn enthalten (SCHÜTTE, *J.* 1866). *Bildung.* Parabansäure geht beim Erwärmen mit Alkalien in Oxalursäure über. $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_4$ (LIÉBIG, WÖHLER, *A.* 26, 287). Alloxan zerfällt beim Erhitzen mit wenig Blausäure und dann mit Potasche in CO_2 , Oxalursäure und Dialurinsäure $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_4 + 2\text{KHO} = \text{CO}_2 + \text{K}(\text{C}_2\text{H}_3\text{N}_2\text{O}_4) + \text{K}(\text{C}_2\text{H}_3\text{N}_2\text{O}_4)$ (STRECKER, *A.* 113, 53). Behandlung von Harnstoff mit Aethyloxalsäurechlorid entsteht Oxalursäureäthyl $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_4 + \text{C}_2\text{H}_5\text{O}(\text{C}_2\text{O}_2)\text{Cl} = \text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{HCl} + \text{C}_2\text{H}_5\text{O}(\text{C}_2\text{O}_2)\text{NH}(\text{CO}(\text{NH}_2)_2)$ (HENRY, *B.* 4, 644). Die Oxalursäure bildet ein in kaltem Wasser sehr schwer lösliches Krystallpulver. Beim Kochen mit Wasser zerfällt sie in Oxalsäure und Harnstoff $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}(\text{NH}_2)_2$. Beim Erhitzen mit POCl_3 , zuletzt auf 200°, wird sie in Oxalsäure zurück verwandelt (GRIMANX, *A. ch.* 5, 11, 367).

Liébig-Wöhler: WAAGE, *A.* 118, 30. $\text{NH}_4\text{C}_2\text{H}_3\text{N}_2\text{O}_4$. Siedeglänzende Nadeln. Schwer löslich in Wasser, leicht in heißem (LIÉBIG, WÖHLER). Na.Ä. Warren. In Wasser viel

schwerer löslich als das Kaliumsalz. — $\text{K}\bar{\text{A}} + \text{H}_2\text{O}$. Rhombische Krystalle. Schwer in kaltem Wasser. Hinterlässt beim Glühen KCN und K_2CO_3 (MENSCHUTKIN, A. 172, $\text{Ca}\bar{\text{A}}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. Nadeln. 1 Thl. löst sich in 483 Thln. Wasser von 15° ; in 20 Thln. kochenden Wassers. — $\text{Ba}\bar{\text{A}}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. 1 Thl. löst sich in 633 Thln. Wasser von 9° ; in 55 Thln. kochenden Wassers. — AgA. Flockiger Niederschlag. Krystallisirt aus kochendem Wasser in feinen Nadeln (L. W.)

Aethylester $\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_4 = \text{C}_3\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_4 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$. *Bildung.* Aus Aethyloxalsäure und Harnstoff (HENRY, B. 4, 644); aus oxalursaurem Silber und Jodäthyl (GRIMAUX, Bl. 21, 157). — Sehr feine, seideglänzende Nadelchen (aus Aether). Schmilzt unter Zersetzung bei $177-178^\circ$ (SALOMON, B. 9, 374). Fast unlöslich in kaltem Wasser. Beim Kochen mit Wasser, oder beim Erwärmen mit Baryt in Alkohol, Oxalsäure und Harnstoff. Beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 120° entsteht Oxalursäure. — Versetzt man eine Lösung des Esters in heissem Wasser mit einem Tropfen Ammoniak und dann mit AgNO_3 , so entsteht ein dicker, gelatinöser Niederschlag von parabansäure Silber $\text{Ag}_2 \cdot \text{C}_3\text{N}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$ (SALOMON).

Cyanursaures Oxamethan (isomer mit Oxalursäureäthylester) $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{N}_8\text{O}_{10}$. *Bildung.* Beim Einleiten von Cyanursäuredampf auf 130° erhitztes Oxamethan ($\text{NH}_2 \cdot \text{C}_2\text{O}_2 \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$) (GRIMAUX, Bl. 21, 154). — Glänzende Nadeln (aus Wasser). Schmilzt unter Erweichen bei $155-160^\circ$. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, löslich in etwa 30 Thln. kochendem Wasser. Die wässrige Lösung zerfällt mit NH_3 in einen Niederschlag von Oxamid. Bei kurzem Kochen mit Kalkmilch fällt sich oxaminsaures Calcium ab. Barytwasser erzeugt einen Niederschlag von Oxalursäurecyanurat.

3. **Oxaluramid** (Oxalan) $\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_3 = \text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_2\text{O}_2 \cdot \text{NH}_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Oxalurester mit alkoholischem Ammoniak auf 120° (SALOMON, B. 9, 374) oder beim Zusammenschmelzen von Harnstoff mit Oxamethan. $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{NH}_2 \cdot \text{C}_2\text{O}_2 \cdot \text{OC}_2\text{H}_5 = \text{C}_3\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_3 + \text{C}_2\text{H}_5(\text{OH})$ (CARSTANJEN, J. pr. [2] 9, 143). — Beim Versetzen einer verdünnten Lösung von Alloxan erst mit Blausäure und hierauf mit Ammoniak. $2\text{C}_3\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_4 + \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_3\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_3 + \text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_4$ (Dialursäure) + CO_2 (SCHISCHKOW, R. A. 106, 255; STRECKER, A. 113, 48). — Krystallinischer Niederschlag. Unlöslich in Wasser. Zerfällt bei längerem Kochen mit Wasser in Oxalursäure, Oxalsäure und Ammoniak. Löst sich in kalter Kalilauge unter Ammoniakentwicklung und Bildung von oxaluramid Kalium. Löst sich unzersetzt in conc. Schwefelsäure und daraus durch Wasser zerlegt (STRECKER).

Dimethyloxaluramid $\text{C}_5\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_3 = \text{C}_3\text{H}_3(\text{CH}_3)_2\text{N}_3\text{O}_3$. *Bildung.* Beim Erhitzen einer ätherischen Lösung von Dimethylparabansäure mit alkoholischem Ammoniak auf 120° (MENSCHUTKIN, A. 178, 203). — Voluminöse Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 150° . Sublimirt zum Theil unzersetzt.

4. **Oxalantin** (Leukotursäure) $\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_6$. *Bildung.* Bei der Reduktion von Parabansäure mit Zink und Salzsäure in der Kälte. $2\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_3 + \text{H}_2 = \text{C}_6\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_6$ (LIME, A. 111, 134). Bei dieser Reaktion scheidet sich eine schwerlösliche Zinkverbindung ab, die man durch H_2S zerlegt. — Entsteht in kleiner Menge bei längerem Kochen von Alloxansäure mit Wasser (SCHLIEPER, A. 56, 2). — Kleine, harte Krystalle. Schwer löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol. Reagirt schwach sauer. Leicht löslich in Alkalien; die alkalische Lösung zerfällt schon in der Kälte, rasch beim Erwärmen, in NH_3 und Oxalursäure. Wird von kochender Salpetersäure nicht verändert. Reducirt bei Siedehitze Silber aus einer ammoniakalischen Silberlösung.

5. **Oxalyldiureid** $\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_4 = \text{NH}_2 \cdot \text{C}_2\text{O}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$. *Bildung.* Bei stündigem Erhitzen gleicher Gewichtstheile Parabansäure und Harnstoff auf 125° . $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{C}_2\text{O}_2 + \text{CO}(\text{NH}_2)_2 = \text{C}_4\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_4$ (GRIMAUX, Bl. 32, 120). — Pulver. Sehr löslich in kochendem Wasser. Zersetzt sich bei längerem Kochen mit Wasser. Beim Kochen mit Ammoniak in Oxalsäure, Harnstoff und wenig Biuret. Löst sich in Vitriolöl und wird daraus durch Wasser als voluminöse Gallerte gefällt. Giebt mit Kalilauge und wenig Kupfersulfat die Biuretreaktion.

Harnstoffderivate der Malonsäure. 1. **Malonylharnstoff** (Barbitur) $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_3 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{CO} \begin{matrix} \text{NH} \cdot \text{CO} \\ \text{NH} \cdot \text{CO} \end{matrix} \text{CH}_2$ (BAEYER, A. 130, 136). *Bildung.* Beim Erhitzen gleicher Gewichtstheile Malonsäure, Harnstoff und POCl_3 auf 100° (GRIMAUX, Bl. 31, 146). Beim Erhitzen von Alloxantin mit Vitriolöl (FINCK, A. 132, 3). *Darstellung.* Man erhitzt 1 Thl. Alloxantin mit 3—4 Thln. Vitriolöl im Wasserbade, bis die Entwicklung von SO_2 aufhört und giebt dann ein gleiches Volumen Wasser hinzu.

Produkt wird mit Wasser gewaschen und in kochendem Wasser gelöst. Beim Abkühlen fällt Barbitursäure (FINCK).

Die Prismen. Verliert das Krystallwasser im Exsiccator. Wenig löslich in kaltem, leicht in heißem. Zersetzt sich beim Schmelzen. Wird von rauchender Salpetersäure in Nitrobarbitursäure übergeführt. Mit Kaliumnitrit entsteht nitroso-barbitursäure. Brom erzeugt bei 100° Dibrombarbitursäure. Beim Erhitzen mit Glycerin wird Barbitursäure gebildet und beim Erhitzen mit Harnstoff malobarsäures Ammoniak. Beim Kochen mit Kalilauge in Harnstoff (resp. CO_2 und NH_3) und Malonsäure (zweibasische Säure), liefert vorzugsweise saure Salze. Dieselben lassen sich durch Erhitzen der freien Säuren mit Acetaten darstellen.

Barbitursäure $\text{C}_4\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_3$. Nadeln, sehr wenig löslich in kaltem Wasser. -- $\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$.

Man fällt eine Lösung von Barbitursäure in Natron mit Alkohol. -- $\text{K}_2\text{C}_4\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_3$, wenig löslich in kaltem Wasser. -- $\text{Ba}(\text{C}_4\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. Mikroskopische Prismen; leicht löslich in kaltem und heißem Wasser. -- $\text{Pb}(\text{C}_4\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_3)_2$. Krystallinischer Niederschlag. $\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$. Grüner, krystallinischer Niederschlag.

$\text{C}_4\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_3(\text{CN})_2 + \text{H}_2\text{O}$. *Bildung*. Beim Einleiten von Cyangas in wässrige Barbitursäure (NENCKI, B. 5, 886). -- Krystallinischer Niederschlag. Bräunt sich beim Erhitzen. Wird durch Kochen mit Wasser nicht verändert; geht aber, beim Lösen in Cyanuromalsäure $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_4$ über.

Diäthylbarbitursäure $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4 = (\text{CO})_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$. *Bildung*. Beim Veresteren des Rohproduktes der Einwirkung von PCl_5 auf Malonsäure mit Dimethylharnstoff (Cyanacetylchlorid $(\text{CN}.\text{CH}_2.\text{COCl})$ und Dimethylharnstoff, neben Cyanacetylchlorid (MULDER, B. 12, 466). -- Platte Nadeln. Schmelzp.: 123°. Sehr löslich in Alkohol. Sublimierbar.

Brombarbitursäure $\text{C}_4\text{H}_3\text{BrN}_3\text{O}_3 = (\text{CO})_2\text{N}_2\text{H}_2(\text{C}_2\text{HBrO})$. *Bildung*. Durch Einwirkung von Metallen (Natriumamalgam, Zink...) auf Dibrombarbitursäure; beim Versetzen der Säure mit wässriger Blausäure. $\text{C}_4\text{H}_3\text{Br}_2\text{N}_3\text{O}_3 + \text{HCN} = \text{C}_4\text{H}_3\text{BrN}_3\text{O}_3 + \text{HBr}$. Alkalien (und Baryt) spalten Dibrombarbitursäure, schon in der Kälte, in Cyanacetylharnstoff und Monobrombarbitursäure. $2\text{C}_4\text{H}_3\text{Br}_2\text{N}_3\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} = (\text{CO})_2\text{N}_2\text{H}_2(\text{BrO}) + \text{C}_4\text{H}_3\text{BrN}_3\text{O}_3$ (BAEYER, A. 130, 134). -- Kleine Nadeln. Schwer löslich in Wasser. Einbasische Säure.

ZnBrN_3O_3 . Scheidet sich beim Erwärmen einer Lösung von Dibrombarbitursäure in wässriger Blausäure in mikroskopischen Nadeln ab, die ziemlich schwer löslich sind. -- $\text{Zn}(\text{C}_4\text{H}_2\text{BrN}_3\text{O}_3)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$. Krystalle. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser. Hält 6 H_2O (MULDER, B. 12, 2309).

Triäthylbarbitursäure $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{Br}_2\text{N}_2\text{O}_4 = (\text{CO})_2\text{N}_2\text{H}_2(\text{C}_2\text{H}_2\text{Br}_2\text{O})$. *Bildung*. Beim Be-
 reiten von Barbitursäure, Nitroso- oder Nitrobarbitursäure oder Hydurilsäure mit Brom (MULDER, B. 12, 229). $\text{C}_4\text{H}_3(\text{NO})\text{N}_2\text{O}_3 + 4\text{Br} = \text{C}_4\text{H}_3\text{Br}_2\text{N}_2\text{O}_3 + \text{NOBr} + \text{HBr}$;
 $\text{C}_4\text{H}_3\text{Br}_2\text{N}_2\text{O}_3 + 4\text{Br} = \text{C}_4\text{H}_3\text{Br}_4\text{N}_2\text{O}_3 + \text{NO}_2\text{Br} + \text{HBr}$; -- $\text{C}_4\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_3$. Hydurilsäure
 $\text{C}_4\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_3 = \text{C}_4\text{H}_3\text{Br}_2\text{N}_2\text{O}_3 + \text{C}_4\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_4$ (Alloxan) + 4HBr. -- *Darstellung*. Man fugt
 verdünnte wässrige Nitroso-barbitursäure so lange Brom, als dieses noch verschluckt wird,
 an zum Kochen.

Die Krystalle (Prismen oder Blätter aus verdünnter Salpetersäure). Schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heißem. Beim Kochen mit Wasser entsteht Barbitursäure. $\text{C}_4\text{H}_3\text{Br}_2\text{N}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_4\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_3 + 2\text{HBr}$. -- Leicht löslich in Aether, Alkohol. Unzersetzt löslich in Vitriolöl. Schmilzt unter Entwicklung von Brom. Zersetzt sich leicht und unzersetzt in wasserfreier Blausäure, zerfällt aber beim Erhitzen in wässriger Blausäure in Bromcyan und Monobrombarbitursäure. Natrium erzeugt Brombarbitursäure und dann Barbitursäure. HJ bildet erst Hydurilsäure, dann Barbitursäure. -- Schwefelwasserstoff, in wässriger Lösung, giebt Dialurilsäure. Wässriges Schwefelammonium giebt ein Gemenge von barbitursäurem Ammoniak und Ammoniak. -- Wässriges Brom bewirkt Zerlegung in CO_2 und Tribromharnstoff. -- Alkalien bewirken Spaltung in Monobrombarbitursäure, CO_2 und Harnstoff.

Diäthylbarbitursäure $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{Br}_2\text{N}_2\text{O}_4 = (\text{CO})_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$. *Bildung*. Aus Diäthylbarbitursäure und Bromwasser (MULDER, B. 12, 467). -- Krystallinisch (75–180°).

Triäthylbarbitursäure (Dilitursäure) $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_3\text{O}_4 + 3\text{H}_2\text{O} = (\text{CO})_2\text{N}_2\text{H}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{NO}_2)_2$. *Bildung*. Beim Behandeln von Barbitursäure mit rauchender Salpetersäure (MULDER, B. 12, 140); beim Erwärmen von Hydurilsäure mit gewöhnlicher Salpetersäure. $\text{C}_4\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_3 + 2\text{HNO}_3 = \text{C}_4\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_4 + \text{C}_4\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_4$ (Alloxan) + $\text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (BAEYER, SCHLIEPER, A. 56, 24). -- Quadratische Blättchen oder Prismen. Leicht löslich in kaltem Wasser; schwieriger in kaltem, mit intensiv gelber Farbe. Schwerer löslich in Aether. Giebt beim Erwärmen mit Chlorkalk Chlorpikrin.

Zerfällt mit Bromwasser, bei 100° im Rohr, in Dibrombarbitursäure, Salpetersäure und HBr. Wird von H₂S nicht angegriffen, dagegen bewirkt HJ Reduktion zu Ammoniumbarbitursäure. Beim Erwärmen mit Glycerin erfolgt theilweise Reduktion zu Nitrosobarbitursäure. — Dreibasische Säure, bildet aber vorzugsweise einbasische Salze. Die Salze sind äußerst beständig und werden durch Mineralsäuren nicht zerlegt (Das Baryumsalz wird nicht von Schwefelsäure, wohl aber von Sulfaten zerlegt). Die Salze explodiren beim Erhitzen zum Theil heftig. — Dilitursäure ist an der intensiv gelben Farbe kenntlich, der sie sich in verdünnter Kalilauge löst. Sie giebt mit Ammoniumsalzen einen Niederschlag, mit AgNO₃ einen citronengelben Niederschlag und mit FeSO₄ eine aus weissen Nadeln bestehende Fällung.

NH₄.C₄H₂N₃O₅. Krystallinischer Niederschlag. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, löslich in heissem Wasser in kleinen Krystallen und Blättchen. — Na.C₄H₂N₃O₅. — K.C₄H₂N₃O₅. Krystallinischer Niederschlag. Scheidet sich aus verdünnteren Lösungen in Würfeln ab. Fast gar nicht löslich in kaltem Wasser, schwer in heissem. — K₂.C₄H₂N₃O₅. durch Fällen einer Lösung von Nitrobarbitursäure in Kali mit Alkohol erhalten (Schiff). — Gelbe Nadeln, unlöslich in Alkohol und concentrirter Kalilauge. Geht beim Lösen zum Theil in das Salz K.C₄H₂N₃O₅ über. Verpufft beim Uebergiessen mit Vitriolöl. lässt beim Glühen Kaliumcyanat und Kohle. — Ca(C₄H₂N₃O₅)₂ + 4H₂O. — C₄H₂N₃O₅.H₂O. Wird beim Vermischen einer heissen Dilitursäurelösung mit BaCl₂ in gypsähnlichen Krystallen erhalten. — Fe(C₄H₂N₃O₅)₂ + 8H₂O. Weisse Nadeln; sehr schwer löslich in Wasser, wird von verd. Schwefelsäure nicht zersetzt; — Fe(C₄H₂N₃O₅)₃ + 9H₂O. Klebrige gelbe Warzen. Explodirt oberhalb 120°. — Cu(C₄H₂N₃O₅)₂ + 6H₂O. Blassgrünlicher Niederschlag aus feinen Nadeln bestehend. — Ag.C₄H₂N₃O₅ + H₂O. Nadeln oder Prismen, wenig löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heissem; — Ag₃.C₄H₂N₃O₅. Fällt beim Versetzen von Nitrobarbitursäure mit überschüssigem Silberacetat als citronengelber, aus Nadeln bestehender Niederschlag aus.

Nitrosobarbitursäure (Violursäure) C₄H₃N₃O₄ + H₂O = CO(NH)₂.C₃H₂N₂O₃. *Bildung.* Bei der Einwirkung von salpetriger Säure oder Salpetersäure (spec. Gew. 1,2) auf Hydurilsäure. I. C₈H₆N₄O₈ + KNO₂ + 2HNO₂ = C₄H₃N₃O₄.K + C₄H₃N₃O₄.H + 2NO + 2H₂O; — II. C₈H₆N₄O₈ + HNO₂ = C₄H₃N₃O₄ + C₄H₃N₃O₄.H + H₂O (LIEBIG, A. 127, 200). — Das Kaliumsalz entsteht beim Vermischen von Barbitursäure mit salpetriger Säure. C₄H₃N₃O₄ + KNO₂ = C₄H₃N₃O₄.K + H₂O (BAEYER, A. 130, 140). — Die Säure wird durch Zerlegen des Baryumsalzes mit Schwefelsäure gewonnen. — Gelbe Rhombenoktaeder. Ziemlich löslich in kaltem Wasser, leicht in heissem; löslich in Alkohol. Giebt beim Erwärmen mit Chlorkalk Chlorpikrin. Beim Eintragen von einer concentrirten Violursäurelösung entweichen Dämpfe von salpetriger Säure, scheidet sich Dibrombarbitursäure ab. — Wird von Salpetersäure zu Nitrobarbitursäure oxydirt. — Wird von H₂S oder HJ zu Uramil reducirt. Mit Ammoniumsulfid oder thionursaures Ammoniak. — Zerfällt beim Erwärmen mit Kalilauge (spec. Gew. 1,2) auf 100° in CO₂, NH₃ und Nitrosomalonsäure (BAEYER, A. 131, 292). — Eine Säure; zerlegt Acetate. Die Salze sind meist schön gefärbt. — NH₄.C₄H₃N₃O₄. blaue Prismen. — K.Ä + 2H₂O. Blaue Prismen oder Blätter. Löst sich in heissem Wasser leichter als in kaltem, mit veilchenblauer Farbe. Trägt man das Salz in heisse concentrirte Salpetersäure ein, so krystallisirt ein farbloses Salz 2(C₄H₃N₃O₄.KCl) + HCl + 6H₂O in Prismen. Löst sich sehr leicht in Wasser, wenig in Alkohol. — MgÄ₂ + 6H₂O. Purpurrothe Krystalle. — BaÄ₂ + 4H₂O. Rothe quadratische Tafeln. Fast unlöslich in kaltem Wasser. — 4H₂O. Kleine rothe Krystalle.

Nitrosonitrobarbitursäure (Violantin) C₈H₆N₆O₉ + 4H₂O = C₄H₃N₃O₄.C₄H₃N₃O₄.H + 4H₂O. *Bildung.* Durch Vermischen der heissen concentrirten Lösungen von Nitrobarbitursäure und Nitrobarbitursäure; durch Erwärmen von Hydurilsäure mit schwacher Salpetersäure (BAEYER, A. 127, 223). — Gelblichweisses, körnig-krystallinisches Pulver. Zersetzt sich beim Umkrystallisiren aus Wasser in seine Bestandtheile, lässt sich aber unzersetzt aus Wasser oder Alkohol (von 50%) umkrystallisiren. Unlöslich in Aether. Zersetzt sich beim Erhitzen. Färbt sich mit Ammoniak blau. Giebt mit Magnesiumacetat einen blauen, krystallinischen Niederschlag (Violantinmagnesium?); Kupfervitriol erzeugt einen Niederschlag von nitrosonitrobarbitursaurem Kupfer, während mit Kupferacetat ein amorpher, olivengrüner Niederschlag (Violantinkupfer) ausfällt. Durch Salze zerfällt das Violantin meist in seine Bestandtheile; mit Kaliumacetat z. B. entsteht eine Fällung von saurem dilitursäurem Kalium, während sich später violursaures Kalium ausscheidet.

Amidobarbitursäure (Uramil, Murexan) C₄H₃N₃O₃ = CO(NH₂)₂.C₃H₂N₂O₂. *Bildung.* Beim Behandeln von Nitroso- oder Nitrobarbitursäure mit HJ (BAEYER, A. 127, 223); beim Kochen von Alloxantin mit Salmiak: C₈H₄N₄O₇ + NH₄Cl = C₄H₃N₃O₃ + C₄H₃N₃O₄ + HCl (LIEBIG, WÖHLER, A. 26, 310). Beim Kochen von thionursaurem

niak mit Salzsäure. $C_4H_4N_3SO_3NH_4 + HCl + H_2O = C_4H_4N_3O_3 + NH_4Cl +$
(LIEBIG, WÖHLER). — *Darstellung.* Man erhitzt eine Lösung von thionursaurem
niak mit HCl zum Kochen. — Seidenglänzende Nadeln. Unlöslich in kaltem Wasser,
löslich in heißem. Unzersetzt löslich in kaltem Vitriolöl; beim Kochen mit conc.
elsäure und Wasser entsteht Uramilsäure. Wird von conc. Salpetersäure zu Alloxan
.. Löst sich unzersetzt in verdünnter kalter Kalilauge; beim Kochen damit ent-
NH₃. — Bei längerem Kochen mit Ammoniak, bei Luftzutritt, geht Uramil in
d über; rascher erfolgt diese Oxydation beim Kochen mit Quecksilberoxyd und
niak. — Verbindet sich mit Kaliumcyanat zu pseudoharnsaurem Kalium.

ramilsäure $C_4H_4N_3O_3$ (?). *Bildung.* Beim Erhitzen von Uramil mit Schwefel-
und Wasser (LIEBIG, WÖHLER, A. 26, 314). — *Darstellung.* Man versetzt eine kalt-
te Lösung von thionursaurem Ammoniak mit wenig Schwefelsäure und verdampft bei ge-
wärme. Bei zu viel Schwefelsäure wird keine Uramilsäure erhalten, bei zu wenig Schwefel-
scheidet sich zunächst saures thionursaures Ammoniak ab. — Feine Nadeln oder vier-
Prismen. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem. Reagirt schwach
Geht beim Kochen mit conc. Salpetersäure in Nitrobarbitursäure über. Die
niakalische Lösung der Säure giebt mit Kalk- und Barytsalzen dicke, weiße Nieder-
., die in viel Wasser verschwinden. Silbernitrat fällt aus der Lösung des Ammo-
zes einen voluminösen, weißen Niederschlag $C_4H_4N_3O_3 \cdot Ag_4$ (?).

thionursäure (Sulfaminbarbitursäure) $C_4H_4N_3SO_3 = (CO)NH_2, (C_2H_4NH.SO_3H)_2O,$
 $\begin{matrix} NH.CO \\ NH.CO \end{matrix} \backslash C(NH_2)SO_3H$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Nitrosobarbitursäure
ammoniumsulfid (BAEYER, A. 127, 210). $C_4H_4N_3O_3 + 2SO_2 + 2H_2O = C_4H_4N_3SO_3 +$
.. — Beim Versetzen von Alloxan mit Ammoniumsulfid. $C_4H_4N_3O_3 + SO_2 + NH_3 =$
 $C_4H_4N_3SO_3$ (LIEBIG, WÖHLER, A. 26, 268). — *Darstellung* des Ammoniaksalzes. Man ver-
ammoniumsulfid mit überschüssigem Ammoniumcarbonat, giebt Alloxanlösung hinzu, erhitzt
n zum Kochen und erhält 1/2 Stunde lang im Sieden (L. W.). Die freie Säure, aus
bleisalze mit H₂S erhalten, bildet eine undeutlich-krystallinische Masse, die stark
reagirt. Sie zerfällt beim Kochen mit Wasser in Uramil und Schwefelsäure. Das
niaksalz reducirt Silberlösung unter Spiegelbildung. — Zweibasische Säure.

$H_4, C_4H_4N_3SO_3 + H_2O$. Vierseitige Tafeln und Blättchen. Sehr wenig löslich in kaltem
., sehr leicht in heißem. Das trockne Salz zerfällt bei 200° in Ammoniumsulfat und
nin. — $Ca.C_4H_4N_3SO_3$. Feine, kurze Prismen. — Das Ammoniaksalz giebt mit BaCl₂
elatinösen, in HCl löslichen, Niederschlag, der nach einiger Zeit krystallinisch und undurch-
wird. — Das Zinksalz bildet citronengelbe, sehr schwer lösliche Warzen. — $Pb.C_4H_4N_3SO_3$..
Wird aus der heißen Auflösung des Ammoniaksalzes durch Bleizucker als gelatinöser
schlag gefällt, der beim Erkalten in feine Nadeln übergeht.

Xanthinin $C_4H_4N_3O_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von thionursaurem Ammoniak
freiem Feuer bis zur Verkohlung. $C_4H_4N_3SO_3(NH_4) = C_4H_4N_3O_2 + (NH_4)SO_3$
(A. 132, 298); beim Erhitzen von Pseudoharnsäure mit Vitriolöl auf 150°. $C_4H_4N_3O_2 =$
 $(CO)_2 + CO_2 + NH_3$ (GRIMAUX, Bl. 31, 536). — Weißes Pulver, so gut wie unlöslich
tem Wasser, löslich in 4000 Thln. kochenden Wassers (F.). Wird beim Kochen mit
r Salpetersäure nicht angegriffen und nicht gelöst. Löst sich leicht in verdünnten
en und wird daraus durch CO₂ gefällt. Leicht und unzersetzt löslich in warmem
öl. Bildet mit Schwefelsäure eine blättrige Verbindung, welche durch Wasser total
wird. Bildet mit den Erden gelbe, unlösliche Verbindungen. — Die Lösung in
them Ammoniak fluorescirt blau wie Chininlösung (charakteristische Reaktion
AUX).

$H_4N_3O_2 \cdot Ag_2O$. Wird beim Füllen der ammoniakalischen Xanthininlösung mit AgNO₃ als
dockiger Niederschlag erhalten, der sich nicht in Wasser oder NH₃ lost.

Dibarbitursäure $C_4H_4N_4O_3$. *Bildung.* Beim Erhitzen gleicher Theile Barbitur-
und Glycerin auf 150° entsteht dibarbitursaures Ammoniak. $2C_4H_4N_3O_3 = C_4H_4N_4O_3 +$
BAEYER, A. 130, 145). — Krystallpulver, fast unlöslich in Wasser. Verkohlt beim
en ohne zu schmelzen. Zweibasische Säure; die sauren Salze sind meist amorph
i Wasser schwer löslich. Die neutralen Alkalisalze werden durch Alkohol gefällt.
Säure geht beim Behandeln mit Bromwasser bald in Dibromdibarbitursäure über.
 $H_4.C_4H_4N_4O_3$. Mikroskopische Nadeln. In kaltem Wasser unlöslich, löslich in NH₃ und
durch Essigsäure fällbar. — $Na_2.C_4H_4N_4O_3 + 2H_2O$. — $K.C_4H_4N_4O_3 + xH_2O$ Gelati-
Niederschlag; nach dem Trocknen amorphes Pulver, unlöslich in Wasser.

Dibromdibarbitursäure $C_4H_2Br_2N_4O_3 + H_2O$. *Bildung.* Dibarbitursäure
lt sich beim Behandeln mit Wasser und Brom in kurzer Zeit in die Verbindung
 $Br_2N_4O_3 \cdot HBr$ um, welche an heißes Wasser oder Alkohol die Bromwasserstoffsäure

abgibt (BAEYER). — Farblose, glänzende Prismen. Zersetzt sich beim Abdampfen in Wasser. Wird von HJ zu Dibarbitursäure reducirt.

$C_8H_4Br_2N_4O_5 \cdot HBr$. Gelbe Prismen, in kaltem Wasser fast unlöslich. Entsteht aus Uebergießen von Dibarbitursäure mit conc. Bromwasserstoffsäure.

6. **Malobiursäure** (Malonylbiuret) $C_6H_5N_3O_4 = N_2(CO)_2 \cdot (C_3H_2O_2)H_3$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Barbitursäure mit überschüssigem Harnstoff auf $150-170^\circ$. $C_4H_4N_2O_3 + CH_4N_2O = C_6H_5N_3O_4 \cdot (NH_4)$ (BAEYER, A. 135, 312); beim Kochen von Cyanuron mit Salzsäure: $C_6H_8N_4O_4 = C_6H_5N_3O_4 + CNH$ (NENCKI, B. 5, 888). — Wird als Salzen als körniger Niederschlag gefällt, kann aber durch anhaltendes Reinigen (in Nadeln) erhalten werden (N.). Geht beim Erhitzen mit Salpetersäure in Barbitursäure über. — Mit Brom und Wasser entsteht Dibrombarbitursäure. Eine Säure.

$K \cdot C_6H_4N_3O_4 + H_2O$. Lange Nadeln. Löslich in 6 Thln. heißem Wasser, schwer in kaltem.

7. **Cyanuromalsäure** $C_6H_6N_4O_4$. *Bildung.* Beim Auflösen von Barbitursäure in Kalilauge. $C_4H_4N_2O_3 \cdot (CN)_2 + H_2O = C_6H_6N_4O_4$ (NENCKI, B. 5, 887). — Mikroskopische Nadeln. Schwer löslich in Wasser. Sehr unbeständig: zersetzt sich schon an der Luft, rasch durch Kochen mit Salzsäure, in Blausäure und Malobiursäure. — $K \cdot C_6H_6N_4O_4$ Nadeln.

Harnstoffderivate der Bernsteinsäure. 1. **Succinylharnstoff** $C_7H_{10}N_2O_3$. $CO \begin{cases} NH \cdot CO \cdot CH_2 \\ NH \cdot CO \cdot \dot{C}H_2 \end{cases}$. Die Aether dieser Verbindung $CO(N_2HR) \cdot C_4H_4O_2$ entstehen durch direkte Vereinigung von Isocyansäureäthern mit Succinimid. $CO \cdot NCH_3 + C_4H_4O_2 = CO(N_2H \cdot CH_3) \cdot C_4H_4O_2$ (MENSCHUTKIN, A. 178, 204; Z. 7, 241).

Methyläther $C_6H_8N_2O_3 = CO(N_2H \cdot CH_3) \cdot C_4H_4O_2$. Isocyansäuremethyläther vermischt sich äußerst heftig mit Succinimid. — Rhombische Blättchen. Schmelzp.: 147° . Sehr wenig löslich in kaltem Wasser und Alkohol. Verbindet sich (bei 100°) mit Ammoniak.

Aethyläther $C_7H_{10}N_2O_3 = CO(N_2H \cdot C_2H_5) \cdot C_4H_4O_2$. *Bildung.* Bei 1–2stündigem Erhitzen von Succinimid mit Isocyansäureäthyläther. — Krystallisirt aus Alkohol in kleinen, irisirenden Blättchen, die zu dünnen Rhomben anwachsen. Schmelzp. 94° . Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether. Zerfällt beim Erhitzen auf $150-160^\circ$ in Succinimid und Isocyansäureäthyläther. Geht beim Behandeln mit verdünnten Säuren in Asuccinursäure über.

2. **Succinursäure** (Succincarbaminsäure) $C_5H_8N_2O_3 = NH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot (C_4H_4O_2)$. *Bildung.* Beim Erhitzen gleicher Moleküle Harnstoff und Bernsteinsäureanhydrid auf $120-130^\circ$ (PIKE, B. 6, 1104). — Kleine Schuppen (aus Wasser). Schmilzt bei raschem Erhitzen bei $203-205^\circ$; bei längerem Erhitzen auf 195° tritt Schmelzung und totale Zersetzung ein. Fast unlöslich in kaltem Wasser, Alkohol und Aether, ziemlich löslich in heißem Wasser und in Eisessig. In jedem Verhältniss und unzersetzt löslich in Wasser. Das Quecksilber- und Silbersalz sind unlöslich.

Methylsuccinursäureamid $C_6H_{11}N_3O_3 = NH_2 \cdot CO \cdot N(CH_3) \cdot C_4H_4O_2 \cdot NH_2$ (?). *Bildung.* Aus Methylsuccinylharnstoff $CO(N_2H \cdot CH_3) \cdot C_4H_4O_2$ und alkoholischem Ammoniak bei 100° (MENSCHUTKIN, A. 178, 210). — Blättchen. Schmelzp.: $205-207^\circ$. Sehr schwer löslich in kochendem Alkohol.

Aethylsuccinursäure $C_7H_{12}N_2O_4 = NH_2 \cdot CO \cdot N(C_2H_5) \cdot C_4H_4O_2 \cdot (OH)$. *Bildung.* Nach mehrstündigem Stehen einer kalt gesättigten wässrigen Lösung von Aethylsuccinylharnstoff mit $\frac{1}{3}$ Vol. verdünnter Schwefelsäure (1 Theil H_2SO_4 , 5 Theile H_2O) (MENSCHUTKIN). Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: $166,5-167^\circ$. Zerfällt bei $180-200^\circ$ in Succinimid, Wasser und Isocyansäureäthyläther. Schwer löslich in kaltem Alkohol oder Wasser. — $Ag \cdot C_7H_{11}N_2O_4$. Niederschlag, krystallisirt aus heißem Wasser in Blättchen oder Nadeln.

Amid $C_7H_{13}N_3O_3 = NH_2 \cdot CO \cdot N(C_2H_5) \cdot C_4H_4O_2 \cdot NH_2$ (?). *Bildung.* Aus Aethylsuccinylharnstoff und alkoholischem Ammoniak bei 100° (MENSCHUTKIN). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: $195-196^\circ$. Schwer löslich in kochendem Alkohol.

3. **Succinyldiharnstoff** $C_6H_{10}N_4O_4 = (NH_2 \cdot CO \cdot NH)_2 \cdot C_4H_4O_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von (2 Mol.) Harnstoff mit (etwas mehr als 1 Mol.) Succinylchlorid auf 60° (CONRAD, J. pr. [2] 9, 301). — Farbloses Pulver. Fast unlöslich in Alkohol und Aether, sehr schwer löslich in heißem Wasser. Löslich in kalter, conc. Kalilauge; zerfällt beim Kochen damit in CO_2 , NH_3 und Bernsteinsäure.

4. **Amidosuccinursäure** $C_5H_6N_3O_4 = NH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \begin{cases} NH \cdot CO \cdot NH_2 \\ CO_2H \end{cases}$. *Darstellung.* Verdunstet eine Lösung von Asparagin und Kaliumcyanat zum Syrup, löst denselben

enig Wasser und übersättigt mit Salzsäure (spec. Gew. = 1.12) (GUARESCHI, B. 10, 1747). — Prismen; fast unlöslich in Alkohol und Aether. 100 Thle. Wasser von 23° lösen 5.4 Thle. schmilzt unter Zersetzung bei 137–138°, dabei in Amidomalylureid übergehend. Beim Kochen mit Salzsäure entsteht Malylureidsäure.

5. **Malylureid** $C_5H_7N_3O_4 = NH_2.CO.CH_2.CH \begin{smallmatrix} NH.CO \\ CO.NH \end{smallmatrix}$ 2. *Bildung.* Durch 12-stündiges Erhitzen von 1 Thl. Harnstoff mit 2 Thln. Asparagin auf 125° (GRIMANX, A. ch. 11, 400); beim Schmelzen von Amidosuccinursäure (GUARESCHI, B. 10, 1748). — Spitze hornbäuer (aus Wasser). Schmilzt unter Zersetzung bei 230–235°. Unlöslich in Alkohol und Aether, sehr wenig löslich in kaltem Wasser, löslich in 5 Thln. Wasser bei 100°. Erfällt beim Kochen mit Salzsäure in NH_3 und Malylureidsäure.

6. **Malylureidsäure** $C_5H_7N_3O_4 = CO.H.CH_2.CH \begin{smallmatrix} NH.CO \\ CO.NH \end{smallmatrix}$ 3. *Bildung.* Beim Kochen in Malylureid (GRIMANX) oder Amidosuccinursäure (GUARESCHI) mit Salzsäure. Beim Erhitzen von (2 Thln.) Asparaginsäure mit (1 Thl.) Harnstoff auf 125–130° (GUARESCHI, 1876, 752). — Prismen. Schmilzt unter Zersetzung bei 215–220°. Fast unlöslich in Alkohol, löslich in 4 Thln. Wasser von 100°. — Beim Erhitzen mit Brom und Wasser entstehen die Verbindungen: $C_5H_6Br_2N_3O_4$, $C_5H_4Br_4N_3O_4$, $C_5H_3Br_5N_3O_4$, $C_5H_2Br_6N_3O_4$, $C_5H_4Br_4N_3O_5$ (GRIMANX). — $Ba(C_5H_7N_3O_4)_2 + H_2O$. Amorphes Pulver (GRIMANX). Halt $4H_2O$ (GUARESCHI).

7. **Hexabrommalolakturil** $C_5H_2Br_6N_3O_4$. *Darstellung.* Man erhitzt 24 Stunden lang 1 Thl. Malylureidsäure mit 2 Thln. Wasser und 4 Thln. Brom auf 100° (GRIMANX).

Glanzende Blättchen (aus Wasser). Wenig löslich in Alkohol, Aether und in kaltem Wasser, löslich in 35 Thln. siedenden Wassers. Schmilzt unter Zersetzung bei 250°. Wird von kochender Salpetersäure nicht angegriffen. Alkalien bewirken sofort Zerlegung in Bromoform, HBr , Oxalsäure u. s. w.

8. **Verbindung** $C_5H_4Br_4N_3O_5$. *Bildung.* Entsteht neben Hexabrommalolakturil, beim Erhitzen von Malylureidsäure mit Wasser und Brom; — entsteht auch bei längerem Erhitzen der Hexabromverbindung mit Bromwasserstoffsäure auf 100°. — *Darstellung.* Man erhitzt 1 Thl. Malylureidsäure mit 3 Thln. Brom und 4 Thln. Wasser auf 100°. Man filtrirt das gebildete Hexabrommalolakturil ab und verdunstet das Filtrat im Wasserbade. Der Rückstand wird in viel kochendem Wasser gelöst. — Pulver. Zersetzt sich in hoher Temperatur ohne zu schmelzen. Geht beim Erhitzen mit Brom und Wasser in Hexabrommalolakturil über. Löslich in 400 Thln. siedenden Wassers. Geht beim Behandeln mit Kali weder in Bromoform noch Oxalsäure. Barytwasser erzeugt bei gelindem Erwärmen ein violettes Salz.

9. **Verbindung** $C_5H_3Br_5N_3O_5$. *Bildung.* Entsteht in kleiner Menge bei 24-stündigem Erhitzen von 1 Thl. Malylureidsäure mit 2 Thln. Brom auf 100°. — Gelbe, kleine Blättchen. Löslich in Alkohol und Aether, leicht löslich in Wasser. Geht beim Erhitzen mit Brom und Wasser in Hexabrommalolakturil über. $C_5H_3Br_5N_3O_5 + CBr + H_2O = C_5H_2Br_6N_3O_4 + 2HBr$.

10. **Verbindung** $C_5H_4Br_4N_3O_5$. *Bildung.* Bei 8–10-stündigem Erhitzen von 1 Thl. Malylureidsäure mit 2 Thln. Brom und 4 Thln. Wasser auf 100°. Der Rohreinhalt wird im Trockne verdunstet, der Rückstand mit einigen Tropfen kalten Wassers gewaschen und dann in dem 400fachen Gewicht siedenden Wassers gelöst. Nach dem Erkalten filtrirt man vom Körper $C_5H_4Br_4N_3O_5$ ab und verdampft auf 1/2. — Blättchen. Löslich in 1–20 Thln. siedenden Wassers; etwas löslich in Alkohol und Aether. Zersetzt sich bei 250° ohne zu schmelzen. Geht beim Erhitzen mit Brom und Wasser in Hydrodibrommalonylharnstoff über.

11. **Hydrodibrommalonylharnstoff** $C_5H_4Br_2N_3O_5 = CO \begin{smallmatrix} NH.CH.OH \\ NH.CO \end{smallmatrix} + CBr_2$ 2. *Darstellung.*

Man erhitzt 3 Tage lang 1 Thl. Malylureidsäure mit 5 Thln. Brom auf 100°. Die verschiedenen Krystalle werden in 5 Thln. siedenden Wassers gelöst und die Lösung, nach dem Erkalten auf 70°, vom Hexabrommalolakturil abfiltrirt (GRIMANX). — Hexagonale Tafeln. Löslich in 10 Thln. kaltem Wasser und in 1–5 Thln. kochendem Wasser, ziemlich löslich in Alkohol und Aether. Zersetzt sich bei längerem Erhitzen auf 150°. Geht bei gelindem Erwärmen mit Barytwasser eine violette Verbindung, die beim Kochen rasch in einen weißen Niederschlag übergeht. Beim vorsichtigen Erwärmen mit verdünntem Ammoniak tritt, unter gleichzeitiger Sauerstoffabsorption, eine intensiv purpurrothe Färbung ein. Die Lösung verhält sich wie eine Murexidlösung und halt vielleicht isocalloxan-säure Salz.

12. **Tartronylharnstoff** (Dialursäure) $C_5H_4N_3O_5 = CO \begin{smallmatrix} NH.CO \\ NH.CO \end{smallmatrix} + CH.OH$ 3. *Bildung.*

Bei der Reduktion von Alloxan $C_4H_2N_2O_4$ mit Zink und Salzsäure oder mit Schwefelwasserstoff bei Siedehitze (LIEBIG, WÖHLER, A. 26, 276); beim Behandeln von Alloxan mit Natriumamalgam (BAEYER, A. 127, 12) oder von Dibrombarbitursäure $C_4H_2Br_2N_2O_4$ mit Schwefelwasserstoff (BAEYER, A. 130, 133). Wird zu einer, wenig Blausäure haltenden, Alloxanlösung conc. Potaschelösung gesetzt, so lange noch Aufbrausen, so scheidet sich dialursäures Kalium ab. $2C_4H_2N_2O_4 + 2KOH = K.C_4H_2N_2O_4 + K.C_2H_2N_2O_4$ (oxalursäures Kalium) $+ CO_2$ (STRECKER, A. 113, 53). — *Darstellung.* Man stellt (SCHLIEPER, A. 55, 253) Alloxan dar, indem man 16 Thle. Harnsäure mit 32 Thln. starker Salzsäure übergießt und allmählich 3 Thle. feingepulvertes Kaliumchlorat einträgt. Masse darf sich hierbei nicht zu sehr erwärmen, auch weder Chlor noch Kohlensäure entweichen. Den erhaltenen Brei von Alloxan löst man in wenig lauwarmem Wasser und filtrirt die Harnsäure ab. Andererseits werden 16 Thle. Zinn in überschüssiger starker Salzsäure gelöst, die noch heiße Flüssigkeit zur Alloxanlösung gegossen und dann noch so viel Salzsäure gesetzt, dass die Flüssigkeit für jede 500 g Harnsäure 4 Liter beträgt. Die ausgeschiedene Oxalursäure wird nach 24 Stunden abfiltrirt (BAEYER).

Kurze, vierseitige Prismen. Die feuchte Säure oxydirt sich an der Luft rasch zu Alloxantin. Wenig löslich in kaltem Wasser. Zerfällt beim Erhitzen mit Glycerin bei 150° in Hydurilsäure, NH_3 , CO_2 und Ameisensäure. — Einbasische Säure. Bildet 2 Arten von Salzen: $MéC_4H_2N_2O_4$ und $Mé_2.C_7H_8N_4O_{10}$. Mit Natrium und Baryum sind nur die ersten der zweiten Reihe bekannt. Bei Gegenwart von den entsprechenden Carbonaten wandeln sich das Ammonium- und Kaliumsalz $Mé_2.C_7H_8N_4O_{10}$ in die Salze $MéC_4H_2N_2O_4$ über. Sie wandeln sich beim Lösen in kochendem Wasser sofort wieder in Salze $Mé_2.C_7H_8N_4O_{10}$ um (MENSCHUTKIN, A. 182, 70). Die dialursäuren Alkalien scheiden, schon bei Kälte, aus Silberlösung metallisches Silber ab.

$(NH_4)_2.C_7H_8N_4O_{10}$. *Darstellung.* Eine durch Reduktion von Alloxantin mit Harnsäure bei Siedehitze bereitete Dialursäurelösung wird mit Ammoniumcarbonat gesättigt. — Lange Zeit unverändert. Wird bei 100° blutroth. Leicht löslich in heißem Wasser, wenig löslich in kaltem Wasser, namentlich bei Gegenwart von Ammoniumcarbonat (LIEBIG, WÖHLER). — Bei wiederholter Krystallisation aus heißem Wasser, in Gegenwart von Ammoniumcarbonat, geht es in das Salz $NH_4.C_4H_2N_2O_4$ über. Dieses bildet kleine Blättchen, löst sich schwer in kochendem Wasser, dabei sofort in $(NH_4)_2.C_7H_8N_4O_{10}$ übergehend. — $Na_2.C_7H_8N_4O_{10}$. Glänzende Nadeln. Wenig löslich in kochendem Wasser. Zersetzt sich bei längerem Kochen mit Wasser in CO_2 , NH_3 und tartronaminsäures Salz. $C_4H_2N_2O_4 + 2H_2O = C_3H_5NO_4 + NH_3 + CO_2$. — Ein Salz $Na.C_4H_2N_2O_4$ konnte nicht erhalten werden. Bei 130° geht das Salz $Na_2.C_7H_8N_4O_{10}$ in $Na_4.C_{14}H_{16}N_8O_{20}$ über; Letzteres wandelt sich beim Auflösen in Wasser sofort in $Na_2.C_7H_8N_4O_{10}$ um.

$K_2.C_7H_8N_4O_{10}$. Entsteht beim Versetzen kochendheißer Lösungen beider Ammoniumsalze $(NH_4)_2.C_7H_8N_4O_{10}$ und $NH_4.C_4H_2N_2O_4$ mit Kaliumacetat. — Kleine Nadeln; färbt sich an der Luft schwach rosa. Sehr schwer löslich in kochendem Wasser. In Gegenwart von viel Kaliumcarbonat geht es in das Salz $K.C_4H_2N_2O_4$ über. Dieses Salz wird daher auch direkt aus Alloxan mit Blausäure und K_2CO_3 erhalten. Es bildet einen körnigen Niederschlag, der in kochendem Wasser gelöst, sofort in das Salz $K_2.C_7H_8N_4O_{10}$ übergeht. — $Ba.C_7H_8N_4O_{10}$. Weisser, gallinischer Niederschlag, fast unlöslich in kochendem Wasser. — Ein Salz $Ba(C_4H_2N_2O_4)_2$ existirt nicht.

Dialursaurer Harnstoff $C_4H_4N_2O_4.CH_4N_2O$. *Bildung.* Harnstoff und Dialursäure verbinden sich bei gewöhnlicher Temperatur (MULDER, B. 6, 1010). — Krystallin. Wenig löslich in kaltem Wasser.

Hydurilsäure $C_8H_6N_4O_6 + H_2O$ und $+ 2H_2O = CN.N(C_3H_3O_3).N_2(CO)(C_3H_3O_3)$. *Bildung.* Saures hydurilsäures Ammoniak entsteht bei der Einwirkung von Salzsäure (spec. Gew. = 1,25) auf Harnsäure, neben Alloxan (SCHLIEPER, A. 56, 11), scheinlich durch sekundäre Zersetzung von zunächst gebildetem Alloxan. Bei anhaltendem Kochen von Alloxan oder Alloxantin mit sehr verdünnter Schwefelsäure wird nur eine ansehnliche Menge dieses Salzes gebildet (FINCK, A. 132, 303). Beim Erhitzen krystallwasserhaltigen Alloxan oder Alloxantin im Rohr auf 170° entstehen Hydurilsäure, Oxalsäure, Ammoniak, CO_2 und Kohlenoxyd (MURDOCH, DÖBNER, B. 9, 1102). $6C_4H_2N_2O_4$ (Alloxan) $+ 10H_2O = C_8H_6N_4O_6 + C_2H_2O_4 + 8NH_3 + 4CO + 10CO_2$. — $2(C_8H_4N_4O_6 + H_2O) = C_8H_6N_4O_6 + C_2H_2O_4 + 4NH_3 + 2CO + 4CO_2$. Saures hydurilsäures Ammoniak steht, neben CO_2 und Ameisensäure, beim Erhitzen von Dialursäure mit Glycerin bei 150°. $5C_4H_2N_2O_4 = 2(NH_4.C_8H_6N_4O_6) + 3CO_2 + CH_2O_2$ (BAEYER, A. 127, 14); — beim Erhitzen von Harnsäure mit Schwefelsäure auf 110–130°, neben CO_2 und Glycin (SCHLIEPER, FILEHNE, B. 1, 150); Dibrombarbitursäure wird von wenig HJ zu Hydurilsäure reduziert (BAEYER, A. 130, 133). — *Darstellung.* Man erhitzt krystallwasserhaltiges Alloxantin auf 170° (MURDOCH, DÖBNER). Zur Reinigung kann man die Säure an Ammoniak binden und aus dem neutralen Ammoniaksalz durch $CuSO_4$ das Kupfersalz fällen und dieses in

eintragen. Die ausgeschiedene Hydurilsäure wird mit verd. Salzsäure gewaschen (A. 127, 15).

Krystallisirt aus heißem Wasser in kleinen, vierseitigen Säulen mit $2\text{H}_2\text{O}$. Wird aus c. heißen, wässrigen Lösung durch HCl als Krystallpulver mit $1\text{H}_2\text{O}$ gefällt. Schwer löslich in Alkohol und kaltem Wasser, etwas leichter in heißem. Wird von vielen Substanzen nicht angegriffen. Mit Salzsäure und Kaliumchlorat entsteht Hydurilsäure. Brom erzeugt Alloxan und Dibrombarbitursäure. Rauchende Salpetersäure liefert Alloxan, mit schwächerer Säure entstehen Nitro-, Nitrosobarbitursäure und n. — Eisenchlorid und Silberoxyd oxydiren zu Oxyhydurilsäure, welche mit Chlorid eine blutrothe Färbung giebt (BAEYER). — Sehr beständig gegen Alkalien. Eine zweibasische Säure. Zersetzt die meisten Chlormetalle unter Bildung saurer Salze; mit Acetaten entstehen meist saure Hydurilate. Bildet sehr leicht Doppel- und Tripelsalze. Die Salze geben mit Eisenchlorid eine charakteristische dunkelgrüne Färbung, durch Erhitzen, sowie durch überschüssige Alkalien oder starke Säuren, zerstört. — Eigenthümlich ist auch, dass Hydurilsäure aus alkalischen Lösungen durch kreibeweisses, amorphes Pulver gefällt wird, das beim Uebergießen mit heißem Wasser oder mit heißer Salzsäure krystallinisch wird.

Salze: BAEYER, A. 127, 18. — $\text{NH}_4\text{C}_4\text{H}_3\text{N}_4\text{O}_6$. Wird aus der Lösung des neutralen Salzes in kleinen oktaëdrischen Krystallen gefällt. Ziemlich löslich in kochendem Wasser und daraus sich in Körnern und Krusten abscheidend; — $(\text{NH}_4)_2\text{C}_4\text{H}_2\text{N}_4\text{O}_6$. Krystallisirt allem Erkalten mit $1\text{H}_2\text{O}$ in Nadeln und beim Stehen in monoklinen, großen Krystallen (O). Ziemlich löslich in Wasser, sehr leicht in Ammoniak. — Starke Säuren (HCl etc.) zersetzen (sauren) Ammoniaksalze das Ammoniak nur theilweise. — $\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_2\text{N}_4\text{O}_6 + 4\text{H}_2\text{O}$. Kleine Prismen; — ein saures Salz existirt nicht (?). — $\text{CaC}_4\text{H}_2\text{N}_4\text{O}_6 + 5\text{H}_2\text{O}$. Kleine glänzende Nadeln, unlöslich in Wasser. — $\text{CaC}_4\text{H}_2\text{N}_4\text{O}_6 + 3\text{H}_2\text{O}$. Wird aus Hydurilsäure und Calciumchlorid als amorpher Niederschlag gefällt, der beim Stehen krystallinisch wird. — $\text{BaC}_4\text{H}_2\text{N}_4\text{O}_6 + 4\text{H}_2\text{O}$. Nadeln; — $\text{ZnC}_4\text{H}_2\text{N}_4\text{O}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$. — $\text{CuC}_4\text{H}_2\text{N}_4\text{O}_6 + 4\text{H}_2\text{O}$. Die Nadeln oder Prismen. Wird beim Erhitzen, unter Abgabe allen Wassers, roth; — $\text{N}_4\text{O}_6 + 4\text{H}_2\text{O}$. Fällt aus kalten, verdünnten Lösungen als rother, krystallinischer Niederschlag. In warmen, concentrirten Lösungen erfolgt ein Niederschlag von dunkelbraunrothem, amorphem Salz. — Das Silbersalz ist wenig beständig: beim Kochen mit Wasser scheidet es sich als Silber aus.

Chlorhydurilsäure $\text{C}_4\text{H}_4\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$. *Bildung.* Beim Eintragen von Kaliumchlorat in einen Brei von Hydurilsäure und starker Salzsäure (BAEYER, A. 127, 26). — Schwer löslich in kaltem und heißem Wasser. Löst sich in Vitriolöl und daraus durch Zusatz von Wasser in kleinen, rhombischen Krystallen mit $2\text{H}_2\text{O}$ gefällt. Sehr beständig gegen Säuren, wird aber von Alkalien leicht zersetzt, unter Bildung Chlormetall. — $\text{K}_2\text{C}_4\text{H}_2\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$. Krystallpulver, schwer löslich in heißem Wasser.

Alloxalylharnstoff (Alloxan) $\text{C}_4\text{H}_2\text{N}_4\text{O}_6 + \text{H}_2\text{O}$ und $+ 4\text{H}_2\text{O} = \text{CO} \begin{array}{c} \text{NH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NH} \end{array} \text{C}_3\text{O}_2$.

Bildung. Bei der Oxydation von Harnsäure mit Salpetersäure (LIEBIG, WÖHLER, A. 127, 365), Chlor, Jod (BRUGNATELLI) oder Brom (HARDY, A. ch. [4] 2, 372). $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_6 + \text{O} = \text{C}_4\text{H}_2\text{N}_4\text{O}_6 + \text{CO}(\text{NH}_2)_2$ (Harnstoff). — *Darstellung.* Man mischt 1 Thl. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,42) mit 8–10 Thln. Wasser von 60–70° und trägt in diese warme Säure allmählich Harnsäure ein. Man wartet mit jedem neuen Zusatz, bis die eingetragene Harnsäure gelöst hat. Die mit Harnsäure gesättigte Salpetersäure wird zum Kochen erhitzt und abfiltrirt. Zum Filtrat setzt man nach und nach eine concentrirte, mit dem gleichen Volumen Salzsäure versetzte Zinnchlorürlösung, so lange noch Alloxantin gefällt wird. Färbt sich die Flüssigkeit auf Zusatz von SnCl_2 gelb, so ist der Fällungspunkt überschritten. Das gefällte Alloxantin wird abfiltrirt, mit kaltem Wasser gewaschen (sind die Filtrate trübe, so setzt man etwas Wasser etwas Salzsäure zu, und auf Ziegelsteinen getrocknet. Man ruht es dann mit einem Gemisch von 2 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,50) und 1 Thl. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,42) zum Brei an und lässt diesen so lange stehen, bis er sich leicht und völlig in Wasser löst. Der Brei von Alloxan wird auf Ziegelsteinen vollständig ausgetrocknet, hierauf in eine Schale im Wasserbade erhitzt, bis alle Salpetersäure entweicht, und schließlich aus wenig siedendem Wasser umkrystallisirt. — Bei Anwendung von Harnsäure aus Guano zuerst erhaltene Alloxan braun, kann aber durch Thierkohle völlig entfärbt werden (A. 147, 367).

Krystallisirt beim Abkühlen einer heißen, wässrigen Lösung mit $4\text{H}_2\text{O}$ in großen, rhombischen (LIEBIG, WÖHLER), des triklinen Systems (LANG, GRÄTICH, A. 147, 365). Aus heißen Lösungen scheidet es sich in monoklinen Prismen mit $1\text{H}_2\text{O}$ ab. Völlig reine Alloxan hält sich unverändert; ist ihm etwas Salpetersäure beige, so zerfällt es unter Bildung von Alloxantin. Leicht löslich in Wasser; die wässrige

Lösung färbt die Haut nach einiger Zeit purpurroth und giebt ihr einen unange-
 Geruch. — Wird beim Kochen mit verd. Salpetersäure zu CO_2 und Parabansäure.
 Beim Erwärmen mit PbO_2 und Wasser entstehen CO_2 und Harnstoff. — Zerfällt
 in CO_2 , NH_3 , CO , Oxalsäure und Hydurilsäure $\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_6$. Wird bei 260° ziegeln
 geht dann, mit Basen in Berührung, in Isoalloxansäure über. — Zerfällt bei
 Kochen mit Wasser in CO_2 , Parabansäure und Alloxantin (LIEBIG, WÖHLER, A. 3.
 — Reduktionsmittel (H_2S , SnCl_2 , Natriumamalgam) führen das Alloxan zunä
 Alloxantin, dann in Dialursäure über. — Sättigt man Alloxanlösung mit SO_2 un
 dann mit überschüssigem Ammoniak, so entsteht thionursaures Ammoniak.
 verbindet sich direkt mit Alkalidisulfiten. — Beim Kochen von Alloxan mit s
 dünnter Schwefelsäure wird viel saures hydurilsaures Ammoniak gebildet; bei An
 einer etwas stärkeren Säure scheidet sich Alloxantin aus, während Dialursäure
 bleibt. — Zerfällt beim Kochen mit festen Alkalien in Mesoxalsäure und H
 $\text{C}_4\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_4 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{C}_3\text{H}_4\text{O}_6 + \text{CO}(\text{NH}_2)_2$. — Beim Erwärmen mit Ammoniak
 Mykomelinsäure (?). Ueberschüssiges Kalk- oder Barytwasser erzeugen Niederschl
 Alloxansäuresalzen. Beim Kochen mit überschüssigem Bleizucker tritt Fällung v
 mesoxalat ein, während Harnstoff gelöst bleibt. — Alloxan giebt mit Eisenoxyd
 eine tief indigblaue Färbung. — Alloxanlösung, mit Blausäure und K_2CO_3 verse
 fällt in CO_2 , dialursaures und oxalursaures Kalium. Beim Vermischen von Allo
 Blausäure und Ammoniak werden CO_2 , Dialursäure und Oxaluramid gebildet.
 Erhitzen von Alloxan mit Jodäthyl und Alkohol auf 100° entstehen Alloxantin, N
 Oxalsäure (HLASIWETZ, A. 103, 210). — Verhalten von Alloxan gegen Nikotin,
 Anilin: SCHWARZENBACH, J. 1859, 392.

Verbindungen des Alloxans. $\text{C}_4\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_4 \cdot \text{HgO} + 7\text{H}_2\text{O}$. Weisses Pulver. Wi
 Lösen von HgO in Alloxan oder durch Fällen von Alloxan mit Quecksilbernitratlösung
 Hält bei 100° $2\text{H}_2\text{O}$ zurück und färbt sich dabei gelb (DESSAIGNES, J. 1859, 364).
 $\text{C}_4\text{N}_2\text{O}_4$. Niederschlag (MULDER, B. 6, 1014).

Verbindungen mit Alkalidisulfiten: WUTH, A. 108, 41: vrgl. GREGORY, J
 280. — $\text{C}_4\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_4 \cdot (\text{NH}_4 \cdot \text{HSO}_3) + \text{H}_2\text{O}$. — $\text{C}_4\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_4 \cdot \text{NaHSO}_3 + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Grofse
 Verliert das Krystallwasser bei 100° . Leicht löslich in Wasser. — $\text{C}_4\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_4 \cdot \text{KHSO}_3$
 Grofse Krystalle. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem.

Methylalloxan $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_4 = \text{C}_4\text{H}(\text{CH}_3)\text{N}_2\text{O}_4$. *Bildung.* Bei der Oxydat
 Methylharnsäure mit Salpetersäure oder mit Kaliumchlorat und Salzsäure (H
 1092). — Geht mit Alkalien in Berührung sofort in Methylalloxansäure über. Wi
 Kochen mit Salpetersäure zu Methylparabansäure oxydirt.

Alloxansäure. $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_5 = \text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_3\text{O}_3(\text{OH})$. *Bildung.* Beim V
 von Alloxan mit Kalk- oder Barytwasser wird alloxansaures Calcium, resp. Baryu
 (LIEBIG, WÖHLER, A. 26, 292). — *Darstellung.* Man zerlegt das Baryumsalz mit
 genügenden Menge verd. Schwefelsäure, lässt einige Stunden in der Wärme stehen, f
 allen Baryt genau aus und verdunstet bei $30-40^\circ$ (SCHLIEPER, A. 55, 263); oder man
 das Bleisalz in Alkohol und zerlegt es mit H_2S (STAEDELER, A. 97, 122) (siehe Cal
 — Strahlig-krystallinische Masse. Zersetzt sich beim Schmelzen. Leicht löslich in
 löslich in 5—6 Thln. Alkohol, schwerer löslich in Aether. Eine alkoholische Lö
 Alloxansäure kann ohne Zersetzung gekocht werden, beim Kochen der wässrigen
 tritt aber Zersetzung ein in Allantursäure, Leukotursäure, CO_2 und Hydantoin
 Erwärmen mit HJ wird Hydantoin gebildet. — Wird beim Erwärmen mit
 säure zu Parabansäure oxydirt. — H_2S ist ohne Einwirkung. — Alloxansaurer B
 fällt, beim Kochen mit Wasser, in mesoxalsauren Baryt und Harnstoff. Beim
 desselben mit Kaliumnitrit und Essigsäure wird Oxalsäure gebildet. — Star
 basische Säure; löst Zink und Cadmium unter Wasserstoffentwicklung.

Salze: SCHLIEPER. — $\text{NH}_4 \cdot \text{C}_4\text{H}_3\text{N}_2\text{O}_5$ Monokline Krystalle. Löslich in 3—4 Thln
 unlöslich in Alkohol; — das neutrale Salz ist sehr unbeständig und geht leicht in das saure
 — $\text{K} \cdot \text{C}_4\text{H}_3\text{N}_2\text{O}_5$. Körnig-krystallinisches Pulver. Ziemlich schwer löslich in Wasser
 schwerer in Alkohol; — $\text{K}_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_5 + 3\text{H}_2\text{O}$. Glasglänzende, eingliedrige Krystalle
 löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $\text{Mg} \cdot \text{C}_4\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_5 + 5\text{H}_2\text{O}$. Rinden, ziemlich
 Alkohol. — $\text{Ca}(\text{C}_4\text{H}_3\text{N}_2\text{O}_5)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$. *Darstellung.* Aus dem sauren Ammoniaksalz u
 — Krystalle; löslich in 20 Thln. Wasser und in Alkohol. Nach STAEDELER (A. 97, 120)
 man dieses Salz sehr leicht, wenn man die salpetersaure Mutterlauge von der Darstel
 Alloxans mit Wasser verdünnt und dann mit viel überschüssiger Kreide versetzt. Aus den
 schlage zieht man das Salz durch kochendes Wasser aus. Es verliert über Schwefelsäure
 $\text{Ca} \cdot \text{C}_4\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_5 + 5\text{H}_2\text{O}$. Kleine Krystalle. — $\text{Sr} \cdot \text{C}_4\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_5 + 4\text{H}_2\text{O}$. Nadeln (LIEBIG, W
 — $\text{Ba}(\text{C}_4\text{H}_3\text{N}_2\text{O}_5)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. Krystallrinden. Reagirt sauer. In Wasser viel löslicher
 neutrale Salz; — $\text{Ba} \cdot \text{C}_4\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$. *Darstellung.* 2 Vol. einer kaltgesättigten,

Alloxanlösung werden mit 3 Vol. einer kaltgesättigten Lösung von BaCl_2 auf 60–70° erwärmt und dann Kalilauge hinzugesetzt, bis ein bleibender Niederschlag entsteht (S. — Krystall- silber oder, bei langsamer Bildung, glänzende Blättchen. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in Säuren und Alloxan. Hält bei 120° noch $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ zurück (LIEBIG, WÖHLER. — Aus Alloxan und überschüssigem Baryt entsteht ein kleisteriger Niederschlag, der außer alloxan- säurem, auch bereits mesoxalsäures Baryum beigemengt enthält. — $\text{Zn.C}_4\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_6 + 4\text{H}_2\text{O} = \text{Zn.C}_4\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_5.\text{ZnO} + 8\text{H}_2\text{O}$. — $\text{Hg.C}_4\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_6 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Pb.C}_4\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$. Warzen. Wird durch Alkohol in freie Alloxansäure und das Salz: $2\text{Pb.C}_4\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_6.\text{Pb.C}_4\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$ zerlegt. Aus diesem Salz nimmt Wasser das saure Salz auf und hinterläßt als unlös- liches Pulver: $\text{Pb.C}_4\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_6 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{Pb.C}_4\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_5.\text{Pb.OH} + \text{Ni.C}_4\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_6 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Ni.C}_4\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_5 + 4\text{H}_2\text{O}$. Blaue Warzen; löslich in 5–6 Thln. Wasser; — $\text{Cu.C}_4\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_6.\text{Cu.OH} = \text{Cu.C}_4\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_5$. Weißer Niederschlag (L., W.).

Methylalloxansäure $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_6 = \text{C}_4\text{H}_4(\text{CH}_3\text{N}_2\text{O}_6)$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Salpetersäure (spec. Gew. = 1.42) auf Methylharnsäure entsteht Methylalloxan, das, mit Basen in Berührung, in Methylalloxansäure übergeht. Neutralisirt man die salpeter- säure Lösung des Methylalloxans mit CaCO_3 , giebt Alkohol und dann vorsichtig NH_3 hinzu, so fällt das Calciumsalz $\text{Ca.C}_4\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_6$ (bei 100°) als gelatinöser Niederschlag aus (HILL, B. 9, 1092). — Beim Kochen mit Wasser giebt das Calciumsalz Methyl- alloxan aus.

Isoalloxansäure $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_6$ (?). *Bildung.* Alloxan wandelt sich bei 200° in ein gelbrothes Pulver um, das sich in Wasser mit intensiv rother Farbe löst. Mit Alkalien in Be- rührung geht es in eine Säure $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_6$ über, welche lauter gefärbte Salze bildet. Aus diesen Salzen wird aber durch Mineralsäure nur die gewöhnliche, farblose Alloxansäure geschieden (HARDY, A. ch. [4] 2, 372). — Das Ammoniumsalz $\text{NH}_4.\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_6$ ist weiß, in Alkohol unlöslich; — das Kaliumsalz ist blau; — das Silbersalz $\text{Ag}.\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_6$ dunkelroth; — das Doppelsalz $\text{NH}_4.\text{Ag}.\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_6$ ist blau. — Stellt man Alloxan dar durch Erhitzen von Brom in mit (40–50 Thln.) Wasser angerührte Harnsäure und verdampft die Lösung im Wasserbade, so scheidet sich ebenfalls rothes Alloxan ab (MAGNIE, B. 1, 57). Versetzt man die Lösung mit Barytwasser, so fällt ein violetter, wenig beständiger Niederschlag $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_6.\text{Ba}$ aus. — Beim Erhitzen von 1 g Alloxantin oder Hydroxibrom- methylharnstoff mit 100 g Wasser und 2 cem Ammoniak auf 70° entsteht eine purpur- farbene Lösung, welche mit Baryt denselben violetten Niederschlag liefert, wie das Ein- wirkungsprodukt aus Brom und Harnsäure (GRIMAU, A. ch. [5] 11, 418). BAEYER (Z. phys. Chem., Handb. Suppl. 866) hält die Isoalloxansäure für mit Murexid verunreinigte Alloxansäure.

Alluransäure $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_6$ oder $\text{C}_5\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_6$ (?). *Bildung.* Beim Verdunsten einer Mischung gleicher Gewichtstheile Alloxan und Harnstoff im Exsiccator (MULDER, B. 6, 1012). $\text{C}_4\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_6 + \text{CH}_4\text{N}_2\text{O} = \text{C}_5\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_6$. — Krystalle. Wenig löslich in kaltem Wasser, ziem- lich in heißem. Die Auflösung zersetzt sich nicht beim Kochen. Wird von rauchender Salpetersäure zu Parabansäure oxydirt. Mit HJ entsteht Hydantonsäure. H_2S ist ohne Wirkung. — Schwache einbasische Säure. — $\text{Ag}.\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_6 + \text{H}_2\text{O}$. Krystalle.

Alloxantin $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_7 + 3\text{H}_2\text{O}$. *Bildung.* Bei der Reduktion von Alloxan mit H_2 in der Kälte, oder mit Zinnchlorür. $2\text{C}_4\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_6 + \text{H}_2 = \text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$; — beim Kochen von Alloxan mit verd. Schwefelsäure (LIEBIG, WÖHLER, A. 26, 282); — freiwilligen Zersetzung von salpetersäurehaltigem Alloxan (GREGORY, A. 87, 126); — Oxydation der Dialursäure an der Luft. — Beim Erhitzen eines Gemenges von Harnstoff, Malonsäure und POCl_3 (GRIMAU, J. 1878, 361). Durch direkte Vereinigung von Alloxan und Dialursäure. $\text{C}_4\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_6 + \text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_6 = \text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$. — Dar- stellung. Durch Behandeln von Alloxan mit Zinnchlorür (S. S. 767). Kleine, schiefe, rhombische Säulen. Das aus dialursäurem Ammoniak mit Salzsäure abgeschiedene Alloxantin besitzt eine abweichende Krystallform (L., W., A. 26, 280). Sehr schwer löslich in Wasser. Indifferent, reagirt aber sauer. Giebt mit Barytwasser einen charakte- ristischen, veilchenblauen Niederschlag. Zerfällt beim Erhitzen auf 170° in Hydurilsäure, CO , CO_2 und Oxalsäure. — Wird von Oxydationsmitteln in Alloxan, von Reduk- tionsmitteln (Natriumamalgam, SnCl_2) in Dialursäure übergeführt. Alloxantin scheidet bei der Lösung sofort Silber aus. — Zerfällt beim Erhitzen mit Wasser auf 180–190° in Harnstoff, NH_3 , CO und CO_2 (HLASIWETZ, A. 103, 216). — Beim Erhitzen mit conc. Salpetersäure auf 120° entstehen Barbitursäure und Parabansäure. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird saures hydurilsäures Ammoniak gebildet. Beim Erhitzen mit Salzsäure entsteht Allantursäure. — Ammoniakgas, über erhitztes Alloxantin geleitet, erzeugt Murexid. (Alloxantin röthet sich an der Luft durch Anziehung von NH_3). — Bei langwieriger Alloxantinlösung, anhaltend mit Ammoniak gekocht, scheidet Uramil ab.

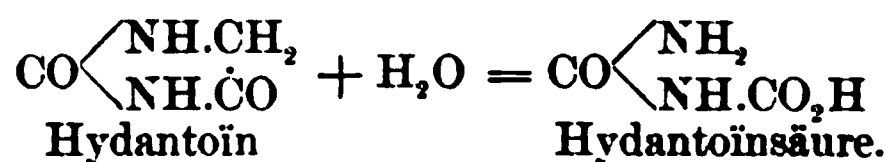
Verdunstet man Alloxantin wiederholt mit Ammoniak, an der Luft, so geht es schließlich völlig in oxalursaures Ammoniak über. Beim Kochen von Alloxantin mit Salmiak entstehen Uramil und Alloxan. $C_8H_4N_4O_7 + NH_4Cl = C_4H_5N_3O_8$ (Uramil) + $C_4H_4N_2O_8$ (Alloxan) + HCl.

Alloxantinharnstoff $4CO(NH_2)_2 \cdot C_8H_4N_4O_7 + 4H_2O$. Kleine, platte Krystalle (HALLSIWETZ, J. 1856, 699). — Alloxantin verbindet sich nicht mit Harnstoff (MÜLLER, B. 6, 1011).

Tetramethylalloxantin (Amalinsäure) s. Caffein.

Allitursäure $C_6H_8N_4O_4$. *Bildung.* Bei raschem Einkochen einer Alloxantinlösung mit überschüssiger Salzsäure (SCHLIEFER, A. 56, 20). Dem Rohprodukt ist unverändertes Alloxantin beigemischt, welches man durch Salpetersäure auszieht. — Gelbliches Krystallpulver, löslich in 15–20 Thln. kochendem Wasser. Unverändert löslich in conc. Schwefelsäure. Wird von Salpetersäure nicht angegriffen. Löst sich in Kalilauge unter Ammoniakentwicklung. — Kann als ein Condensationsprodukt aus Allantursäure $C_3H_4N_2O_3$ und Hydantoin $C_3H_4N_2O_2$ betrachtet werden. $C_3H_4N_2O_3 + C_3H_4N_2O_2 = C_6H_8N_4O_4 + H_2O$ (BAEYER, A. 130, 165).

Harnstoffderivate mit Säureresten. Die Harnstoffderivate mit mehrwerthigen Säureradikalen nehmen fast sämmtlich, bei der Einwirkung von Alkalien, die Elemente des Wassers auf und gehen in Harnstoffderivate mit einem Säurerest über:



Dergleichen „Ureidsäuren“ sind im Vorhergehenden bei den entsprechenden substituirten Harnstoffen abgehandelt worden.

Taurocarbaminsäure — s. S. 736.

Carbamidsulfonessigsäure $C_3H_5N_2SO_5 = NH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot SO_3H$. *Bildung.* Man erhält das Kaliumsalz durch Uebergießen von je 5 g Thiohydantoin mit 50 cc Salzsäure (spec. Gew. = 1,08) und allmähliches Eintragen von 4,2 g Kaliumchlorid (ANDREASCH, B. 13, 1423). — $K \cdot C_3H_5N_2SO_5$. Monokline Tafeln (aus Wasser). 1 Thl. löst sich in 4,3 Thln. Wasser bei 100° und in 58,6 Thln. bei 22°. Unlöslich in Alkohol. Zersetzt sich beim Schmelzen. Geht beim Behandeln mit salpetriger Säure in Sulfoessigsäure über.

Allophansäure $C_2H_4N_2O_3 = NH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CO_2H$. Die freie Allophansäure ist nicht existenzfähig. Aus ihren Salzen abgeschieden, zerfällt sie sofort in CO_2 und Harnstoff. Ihre Ester entstehen leicht beim Einleiten von Cyansäuredämpfen in ein- oder mehrwerthige Alkohole, und zwar treten bei deren Bildung stets 2 Mol. Cyansäure mit 1 Mol. Alkohol in Verbindung. — Das erste Produkt der Einwirkung von Cyansäure auf Alkohol ist ein Carbaminsäureester: $CO \cdot NH + C_2H_5(OH) = NH_2 \cdot OC_2H_5$. Die Carbaminsäureester nehmen aber sehr leicht Cyansäure auf und gehen in Allophanester über. $NH_2 \cdot CO \cdot OC_2H_5 + HNCO = NH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CO_2C_2H_5$. Umgekehrt verbinden sich die Allophanester mit Alkohol bei 160° wieder zu Carbaminsäureester: $NH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CO_2C_2H_5 + C_2H_5(OH) = 2NH_2 \cdot CO_2C_2H_5$ (HOFMANN, B. 4, 268). — Die Allophanester sind fest, sublimiren zum Theil unzersetzt, zerlegen sich aber bei der Destillation in Alkohol und Cyanursäure (resp. Cyansäure). In Wasser sind sie wenig löslich. Von Alkalien werden sie zersetzt und liefern Allophansäuresalze. Beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak zerfallen sie in Alkohole und Allophansäureamid (Biuret).

Allophansäure Salze: LIEBIG, WÖHLER, A. 59, 291. Man erhält die Salze am besten aus dem Baryumsalz. Sie zerfallen beim Erhitzen mit Wasser in CO_2 , Carbonat und Harnstoff. — $Ba(C_2H_3N_2O_3)_2$. *Darstellung.* Man lässt den Aethylester mit krystallisiertem Barythydrat und Wasser einige Tage in der Kälte stehen. — Kleine Krystalle. Schwer löslich in kaltem Wasser. Zerfällt beim Erhitzen glatt in NH_3 , CO_2 und Cyanat. $Ba(C_2H_3N_2O_3)_2 = Ba(CNO)_2 + 2NH_3 + 2CO_2$. Reagirt alkalisch. Wird selbst durch CO_2 , obgleich langsam, zersetzt. Giebt mit Silbernitrat keine Fällung. Mit Bleiacetat entsteht nach einiger Zeit eine Fällung von Bleicarbonat. — Das Kaliumsalz erhält man durch Auflösen des Aethylesters in alkoholischem Kali. Es krystallisirt in Blättchen. — Das Calciumsalz krystallisirt und ist schwer löslich in Wasser.

Methylester $C_3H_6N_2O_3 = CH_3 \cdot C_2H_3N_2O_3$. Krystalle. Löslich in Wasser und Alkohol (RICHARDSON, A. 23, 138).

Aethylester $C_4H_8N_2O_3 = C_2H_5 \cdot C_2H_3N_2O_3$. *Bildung.* Neben Urethan beim Einleiten von Cyansäuredampf in Alkohol (LIEBIG, WÖHLER, P. 20, 396); beim Erhitzen von Chlorameisensäureester mit Harnstoff: $ClCO \cdot C_2H_5 + CO(NH_2)_2 = NH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CO_2C_2H_5$.

Vilm. Wischin, *J.* 147, 150. — Beim Erhitzen von Oxalester mit Harnstoff: $5\text{C}_2\text{O}_4(\text{NH}_2)_2 + \text{C}_2\text{O}_4(\text{C}_2\text{H}_5)_2 = \text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 + \text{C}_2\text{O}_4(\text{NH}_2)_2 + \text{C}_2\text{H}_5(\text{OH})_2$.
Wetz. Grabowsky, *J.* 134, 116. Beim Kochen von Kaliumcyanat mit Alkohol chloressigester (**Saytzev**, *J.* 135, 230) oder mit Chlorameisenester (**Wilm.** *J.* 144, 145): $2\text{ClCO}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 + 2\text{KCNO} + 3\text{C}_2\text{H}_5\text{O} = 2\text{KCl} + \text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.
 Beim Einleiten von Ammoniak in eine ätherische Lösung von Äthyläthylid. $2\text{C}_2\text{H}_5\text{O}(\text{CO}.\text{S}.\text{S}.\text{CO}.\text{OC}_2\text{H}_5) + 2\text{NH}_3 = 2\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 + (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{S}$ (**Debus**, *J.* 82, 255). — *Darstellung.* Man löst 50 g Kaliumcyanat in 300 ccm von 65° Gay-Lussac, gibt verd. Salzsäure bis zur sauren Reaktion hinzu und kocht lang am Kühler (**Amato**, *J.* 1873, 749).

eine Nadeln. Kaum löslich in kaltem Wasser, ziemlich reichlich in siedendem; wenig löslich in kaltem Aether (Unterschied und Trennung des Allophanesters vom Harnsäureester). Schmelzp.: 190–191° (**Amato**). Sublimirt zum Theil unzersetzt, theilweise bei der Destillation in Alkohol und Cyanursäure. — Geht beim Erhitzen mit Harnstoff auf 160° in Urethan $\text{NH}_2\text{CO}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ über. Beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak entsteht Biuret und beim Erhitzen mit Anilin Diphenylbiuret; Äthylamin aber nicht ein (**Hofmann**, *B.* 4, 265). Verhalten gegen Aldehydammoniak: *H.* *B.* 11, 834.

Propylester $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 = \text{C}_2\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_2\text{O}$. Blättchen. Schmelzp.: 150–160°. Löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem und besonders in Alkohol (**Caours**, *J.* 844).

Isomamylester $\text{C}_2\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_2 = \text{C}_2\text{H}_{11}\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_2\text{O}$. *Bildung.* Beim Einleiten von Cyan in Isoamylalkohol (**Schlieper**, *J.* 59, 23); beim Kochen von 1 Thl. Harnstoff mit 10 Thl. Isoamylalkohol am Kühler (daneben entsteht Carbaminsäureisomamylester: *Hofm.* *B.* 4, 267). Schuppen. Schmelzp.: 162°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in kochendem. Mit Wasserdämpfen flüchtig.

Glykolester $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_2 = \text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von Cyan in kalt gehaltenen Glykol: $\text{C}_2\text{H}_4\text{O} + 2\text{CNOH} = \text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_2$ (**Baeyer**, *J.* 114, 159) oder aus Alkohol. Schmelzp.: 160°. Löslich in Wasser und Alkohol. Zerfällt beim Erhitzen in CO_2 , NH_3 , Cyanursäure und Glykol etc. Wird von Baryt oder alkoholischem Ammoniak, CO_2 , Harnstoff und Glykol zerlegt; es gelingt nicht die Zersetzung bei der Bildung des Allophanesters aufzuhalten.

Glycerinester $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_3 = \text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_3$. *Bildung.* Beim Einleiten von Cyan in Glycerin: $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_3 + 2\text{CNOH} = \text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_3$ (**Baeyer**, *J.* 114, 157). Krystallwarzen. Schmelzp.: 160°. Reichlich löslich in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol. Verhält sich gegen Baryt und alkoholische Kalilösung wie die Glykolverbindung.

Äthylglykylallophansäure $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_4 = \text{CO}_2\text{H}.\text{NH}.\text{CO}.\text{NH}.\text{C}_2\text{H}_4.\text{CO}_2\text{H}$. *Bildung.* Die Äthylglykylallophansäure $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_4 = \text{CO}_2\text{H}.\text{NH}.\text{CO}.\text{NH}.\text{C}_2\text{H}_4.\text{CO}_2\text{H}$ dieser Säure entsteht, neben Äthylglykylallophanester, bei längerem Kochen von gleichen Theilen Kaliumcyanat und Chloroform mit dem 9–10fachen Volumen Alkohol (von 90° c.) $2\text{KCNO} + \text{ClCH}_2\text{CO}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 = \text{KCl} + \text{K}(\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)$ (**Saytzev**, *J.* 135, 229). Das abgeschiedene Chloroform wird wiederholt mit Alkohol ausgekocht, und von allen alkoholischen Flüssigkeiten neun Zehntel abdestillirt, zum Rückstande giebt man genügend Aether und erhält leicht 2 Schichten; in der oberen ist etwas Allophanester enthalten. Die untere gießt man in Wasser, filtrirt vom ungelösten Allophanester ab und versetzt das Filtrat unter guter Kühlung mit verd. Schwefelsäure. Die ausgeschiedene Äthylglykylallophansäure bindet man an Bleioxyd, krystallisirt das Bleisalz wiederholt aus Wasser und zerlegt es mit H_2S . — Kleine, schiefe, rhombische Tafeln. Sehr wenig löslich in Wasser, Alkohol oder Aether. Entwickelt beim Erhitzen Cyansäure. Zersetzt sich beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure. Zerfällt beim Erhitzen mit Kalilauge in CO_2 , NH_3 und Glykolsäure.

$\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_4$. Mikroskopische Krystalle. Wenig löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Aether. — Ph.A. Nadeln, wenig löslich in kaltem Alkohol oder Wasser.

Allophansäureamid (Biuret) $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} = \text{NH}.\text{CO}.\text{NH}.\text{CO}.\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O}$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Harnstoff auf 150–170°: $2\text{CO}.\text{NH}_2 = \text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2\text{O} + \text{NH}_3$ (**Hofmann**, *J.* 68, 244); beim Erhitzen von Allophanester mit Ammoniak auf 160° (**Hofmann**, *B.* 4, 264; **Huppert, Dogiel**, *B.* 4, 175). — Beim Einleiten von Cyan in geschmolzenen Harnstoff: $\text{CO}.\text{NH}_2 + \text{CNOH} = \text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2\text{O}$ (**Fischer**, *J.* 124).

Beim Erwärmen von Amidodicyansäure mit verdünnter Schwefelsäure: $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_2 = \text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2\text{O}$ (**Baumann**, *B.* 8, 709). — Bei der Einwirkung von NH_3 auf Triäthylharnstoff: $\text{CO}.\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 + \text{CO}.\text{CBr} = \text{NH}_3 + \text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{Br}$ (**Baeyer**, *J.* 130).

Darstellung. Man erhitzt Harnstoff auf 150–170° und zieht das Destillat durch ein

Biuret aus. Die mit in Lösung gegangene Cyanursäure fällt man mit Bleiessig aus, entfiltrat mit H_2S und dampft ein. Das Biuret wird wiederholt aus Wasser, zuletzt aus verd. Ammoniak, umkrystallisiert. — Die Ausbeute an Biuret steigt, wenn man bei 150° so lang auf Harnstoff einwirken lässt, bis die Masse teigig geworden ist (HUPPERT, DOGIEL, 18693). — Nach WEITH (B. 10, 1743) entsteht viel Biuret, wenn man Harnstoff mit F 100° erwärmt.

Lange Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 190° . 1 Thl. Biuret löst 80,25 Thln. Wasser bei 0° ; in 64,93 Thln. bei 15° ; in 2,22 Thln. bei 106° (HOF). Krystallisiert aus Alkohol wasserfrei in langen Blättchen. Zerfällt beim Erhitzen in CO_2 und Cyanursäure. $3C_2N_2H_4O_2 = 2C_3H_3N_3O_3 + 3NH_3$. — Wird beim Kochen mit CO_2 , NH_3 und Harnstoff zerlegt (FINCKH). — Verbindet sich bei 120° mit Salzsäuregas; wird aber bei 160 – 170° über Biuret HCl geleitet, so entstehen NH_3 , Cyanursäure, Harnstoff, CO_2 und Guanidin (FINCKH). I. $2C_2H_5N_3O_2 = NH_3 + C_3N_3H_3O_3 + CO_2$ II. $C_2H_5N_3O_2 = CO_2 + CH_5N_3$. — Versetzt man eine Biuretlösung mit einigem Kupfersulfat und dann mit überschüssigem Aetznatron, so tritt eine charakteristische zwiebelrothe Färbung ein, die bei viel Kupfersalz tief violett wird (Biuretreaktion). Beziehungen des Biurets zu Dicyandiamidin und Diguanid — s. S. 714.

Verbindungen des Biurets. $Ag_2.C_2H_5N_3O_2$. *Bildung*. Beim Fällens einer Lösung (1 Mol.) Biuret und (2 Mol.) $AgNO_3$ mit Natronlauge (BONNÉ, GOLDENBERG, B. 7, 2). Weißer Niederschlag; zersetzt sich äußerst rasch am Lichte. Hinterlässt beim Erhitzen Silber. Leicht löslich in Salpetersäure und NH_3 . — $2C_2H_5N_3O_2.HCl$. *Bildung*. Beim Einleiten von Salzsäuregas über Biuret bei 120° (FINCKH). — Gibt an Wasser alle Salze ab.

Hydroxybiuret $N(OH)(CO.NH_2)_2$ (?) — s. S. 746.

Triäthylbiuret $C_8H_{17}N_3O_2 = N(C_2H_5)(CO.NH.C_2H_5)_2$. *Bildung*. Beim Erhitzen von Cyanuräther mit Baryt. $(CONC_2H_5)_3 + H_2O = C_8H_{17}N_3O_2 + CO_2$ (LIMPRICHT, H. A. 109, 104; NENCKI, B. 9, 1011). — Dickes Öl. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Zerfällt bei der Destillation in Isocyanursäureäther und Harnstoff. $N(C_2H_5)(CO.NH.C_2H_5)_2 = CO.NC_2H_5 + CO(NH.C_2H_5)_2$.

Trigensäure (Aethylidenbiuret) $C_4H_7N_3O_2 = NH \begin{smallmatrix} \diagup CO.NH \\ \diagdown CO.NH \end{smallmatrix} CH.CH_3$. *Bildung*. Beim Einleiten von Cyansäure in kalt gehaltenen Aldehyd. $3CNOH + C_2H_4O = C_4H_7N_3O_2 + CO_2$ (LIEBIG, WÖHLER, A. 59, 296). — Man lässt das Produkt stehen, bis die Entwicklung von CO_2 aufhört, dann wird es mit mäßig starker Salzsäure ausgekocht. Kleine Prismen (aus Wasser). Schwer löslich in Wasser, fast gar nicht in Alkohol. Fast schwach sauer. Entwickelt bei der trocknen Destillation Chinolin und dann Cyanursäure. — $Ag.C_4H_7N_3O_2$. Pulvriger Niederschlag, löslich in siedendem Wasser.

Amylidenbiuret $C_7H_{13}N_3O_2 = C_2H_5N_3O.(CH.C_4H_9)$. *Bildung*. Aus Isovaleraldehyd und Cyansäure (BAEYER, A. 114, 164).

Aethenylbiuret $C_4H_5N_3O_2 = NH \begin{smallmatrix} \diagup CO.N \\ \diagdown CO.NH \end{smallmatrix} C.CH_3 = \text{Acetoguanamid}$ (S. 40).

Propenbiuret $C_5H_7N_3O_2 = C_2H_5N_3O_2.C_3H_4$ (?). *Bildung*. Aus Akrolein und Cyansäure (MELMS, B. 3, 759). — Nadeln, ziemlich schwer löslich in Wasser. — Das Salz ist ein amorpher Niederschlag.

Carbonyldibiuret $C_5H_8N_6O_5 = (C_2H_4N_2O_2)_2.CO$. *Bildung*. Aus Biuret und $CO.Cl_2$ bei 60° (E. SCHMIDT, J. pr. [2] 5, 47). — Krystallinisches Pulver, sehr wenig löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether, leicht und unzersetzt löslich in Alkalien und conc. Säuren. Zerfällt beim Erhitzen in CO_2 , NH_3 , Harnstoff, Cyanursäure und Ammelid. Beim Kochen mit Barytwasser entstehen CO_2 , NH_3 , Cyanursäure und Harnstoff. Beim Erhitzen mit $COCl_2$ auf 140° entstehen Cyanursäure und Salz. $C_5H_8N_6O_5 + COCl_2 = 2C_3H_3N_3O_3 + 2HCl$. — $C_5H_8N_6O_5.3HgO$. *Bildung*. Beim Einleiten einer heißen und verdünnten Lösung von Carbonyldibiuret mit $Hg(NO_3)_2$. — Voluminöses Pulver, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Säuren.

Thioharnstoff (Sulfoharnstoff) $CH_4N_2S = CS(NH_2)_2$. *Bildung*. Bei einstündigem Schmelzen von Rhodanammonium. $NH_4.CNS = CS(NH_2)_2$ (REYNOLDS, A. 224). — Beim Behandeln von Persulfocyanursäure mit Jodphosphor und Wasser oder Zinn und Salzsäure. $C_2H_2N_2S_3 + H_2 = CH_4N_2S + CS_2$ (GLUTZ, A. 154, 39). — Beim Einleiten von trockenem Schwefelwasserstoff in eine ätherische Lösung von Cyanamid (L. MANN, B. 6, 1375) oder vollständiger bei eintägigem Stehen einer conc. wässrigen Cyanamidlösung mit überschüssigem, gelben Schwefelammonium. $CN.NH_2 + H_2S = CS(NH_2)_2$ (BAUMANN, B. 8, 26). — *Darstellung*. Man schmilzt (rohes) Rhodanammonium in emaillierten Eisenschalen, bis ein kleinblasiger, gelber Schaum auftritt, und eine lebhafte Entwicklung

und CS_2 erfolgt. Dann kühlt man rasch ab (durch allmähliches Eingießen von Wasser) und behandelt die erstarrte Masse mit kaltem, starkem Alkohol, welcher unzerlegtes Rhodanammonium aufnimmt. Den rückständigen Thioharnstoff krystallisiert man aus Wasser um (CLAUS, A. 179, 113).

rhombische Krystalle. Ist dem Thioharnstoff viel Rhodanammonium beige-krystallisiert er in langen, breiten, perlmutterglänzenden Nadeln. Schmelzp.: CLAUS, A. 179, 141; 167° (BLANKENHORN, J. pr. [2] 16, 364). Geschmolzener und erstarrter Thioharnstoff zeigt den constanten Schmelzpunkt: 149° (PRÄTORIUS, 21, 141). Spec. Gew. = 1,406 (SCHRÖDER, B. 12, 562); 1,450 (SCHRÖDER, B. 13,

1 Thl. löst sich in etwa 11 Thln. kalten Wassers (VOLHARD, J. pr. [2] 9, 13). Löslich in kaltem, starkem Alkohol und in Aether. — Geht beim Erhitzen mit dem Rohr auf 140° wieder in Rhodanammonium über. Dieselbe Reaktion erfolgt beim Uebergießen von Thioharnstoff mit einer alkoholischen Lösung von Salpetrigase (CLAUS, A. 179, 129). (Charakteristische Reaktion auf Thioharnstoff). Thioharnstoff mit Eisenchlorid keine Färbung, sofort aber nach dem Behandeln mit Salpetrigase. Thioharnstoff wird in alkoholischer Lösung von salpetriger Säure nicht angegriffen. — Bei mehrstündigem Erhitzen für sich auf 160 – 170° wird Thioharnstoff in Rhodanion zurück verwandelt (VOLHARD). Bei längerem Erhitzen auf 170 – 180° zerfällt er in Rhodanganidin und thiokohlensaures Ammoniak ein. $5\text{CS}(\text{NH}_2)_2 = 3\text{HSN} + (\text{NH}_4)_2\text{CS}_2$. — Beim Erhitzen mit Kali im Rohr auf 100° entstehen H_2S und Rhodankalium. — Thioharnstoff wird leicht entschwefelt. Mit kalischer Silberlösung entsteht sofort ein Niederschlag von Ag_2S und die Lösung wird schwärzlich. $\text{CS}(\text{NH}_2)_2 + \text{Ag}_2\text{O} = \text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{Ag}_2\text{S}$. Quecksilberoxyd, in eine kalte, alkoholische Lösung von Thioharnstoff eingetragen, erzeugt Cyanamid. $\text{CS}(\text{NH}_2)_2 = \text{CN}.\text{NH}_2 + \text{S}$ (s. u.). Ebenso wirken Bleioxyd u. s. w. (vgl. MULDER, SMIT, B. 7, 1634). Findet das Erhitzen in höherer Temperatur (im Wasserbade) statt, so wird statt des Cyanamids mehr Dicyandiamid erhalten (HOFMANN, B. 2, 605). — Thioharnstoff verbindet sich (1 Mol.) Säuren, einigen Metalloxyden, mit Salzen u. s. w. Er bildet ausnehmend stabile Verbindungen. Der Wasserstoff der Amidgruppen kann in derselben Weise durch Alkohol- oder Säureradikale vertreten werden, wie im gewöhnlichen Harnstoff. — Thioharnstoff vereinigt sich der Thioharnstoff unter Wasseraustritt. — Verhalten gegen Amalgam: BERNTHSEN, A. 192, 55.

Verbindungen mit Säuren $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}.\text{HNO}_3$. *Darstellung.* Man versetzt eine kaltgewässrige Lösung von Thioharnstoff mit überschüssiger Salpetersäure (spec. Gew. = 1,25). Man erhält (REYNOLDS). — $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}.\text{HCl}$. Kann nicht direkt aus Thioharnstoff und Salzsäure erhalten werden (REYNOLDS; CLAUS). Man erhält die Verbindung nur, wenn man das Zinnchloridsalz (erhalten durch Versetzen einer Lösung von Thioharnstoff mit Salzsäure und mit H_2S zerlegt. — Undeutliche Blättchen (GLUTZ). — $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}.\text{HJ}$. Tafelförmige Krystalle (GLUTZ).

Chlorid oder Chlorthioharnstoff $(\text{CH}_4\text{N}_2\text{S})_2.\text{Cl}_2$ oder $\text{CH}_2\text{ClN}_2\text{S}$. *Bildung.* Beim Einleiten von Chlor in eine conc. alkoholische Lösung von Thioharnstoff (CLAUS, A. 179, 113). Krystalle. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, aber unter Zersetzung und Ausfällung von Schwefel. Unlöslich in Aether.

Bromid oder Bromthioharnstoff $(\text{CH}_4\text{N}_2\text{S})_2.\text{Br}_2$ oder $\text{CH}_2\text{BrN}_2\text{S}$. *Bildung.* Beim Einleiten von (1 Mol.) Brom in eine conc. alkoholische Lösung von (1 Mol.) Thioharnstoff (CLAUS). — Krystalle, von der gleichen Löslichkeit wie die Chlorverbindung. Wird mit Zinnamalgam wieder in Thioharnstoff umgewandelt. Wasser bewirkt sofortige Zersetzung in Schwefel, Thioharnstoff und Cyanamid (oder Dicyandiamid?). $(\text{CH}_4\text{N}_2\text{S})_2.\text{Br}_2 = 2\text{CS}(\text{NH}_2)_2 + \text{S} + 2\text{HBr}$.

Verbindungen mit Metalloxyden (REYNOLDS). — $2\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}.\text{HgO} + 3\text{H}_2\text{O}$. *Bildung.* Durch Fällen einer etwas verdünnten Lösung von Thioharnstoff mit fast neutralem Quecksilbernitrat. — Krystallinisch. Verliert Thioharnstoff beim Waschen mit Wasser. — $2\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}.\text{HgO}$. *Darstellung.* Aus Thioharnstoff und AgNO_3 , in Gegenwart von etwas freier Salpetersäure. — Nadeln. Sehr unbeständig.

Verbindungen mit Salzen: REYNOLDS; MALY, B. 9, 172; CLAUS, B. 9, 226. — ZnCl_2 . Prismen; ziemlich leicht löslich in warmem Wasser (M.). — $2\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}.\text{CdSO}_4$. Kleine Prismen (M.). — $2\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}.\text{HgCl}_2$. Krystallinischer Niederschlag; äußerst schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol; — $4\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}.\text{HgCl}_2$. Leicht lösliche Krystalle (CLAUS). — $\text{S}.\text{HgI}_2$. M. — $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}.\text{Hg}(\text{CNS})_2$. Nadeln. Zerfällt beim Kochen mit Wasser in Salzsäure und Dicyanamid. $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}.\text{Hg}(\text{CN})_2 = \text{HgS} + 2\text{HCN} + \text{CN}.\text{NH}_2$ (NERNST, B. 6, 180). — $2\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}.\text{PbCl}_2$. Nadeln (CLAUS, A. 179, 132); — $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}.\text{Pb}(\text{CNS})_2$ (CLAUS). — PbO . Nadeln. Schwer löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol. Beständig (PRAETOR, J. pr. [2] 21, 146). — $2\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}.\text{SnCl}_2$ (M.). — $2\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}.\text{PtCl}_2.\text{HCl}$. *Darstellung.* Aus

Thioharnstoff und neutraler Platinchloridlösung. — Voluminöser, rother, krystallinischer schlag. Unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether. Zersetzt sich leicht im feuchten Zustand — $(\text{CH}_4\text{N}_2\text{S.HCl})_2.\text{PtCl}_4$. Wurde zufällig erhalten. — Weingelbe Prismen; leicht löslich in Wasser und Alkohol (PRÄTORIUS, *J. pr.* [2] 21, 143). — $2\text{CH}_4\text{N}_2\text{S.CuSO}_4$. Farblose oder Prismen (PRÄTORIUS). — $2\text{CH}_4\text{N}_2\text{S.AgCl}$. Nadeln, löslich in Salzsäure; — $6\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (CLAUS). — $2\text{CH}_4\text{N}_2\text{S.AuCl}$. Monokline Krystalle (R.).

Thioharnstoff und organische Verbindungen. **Thioharnstoff und Jodäthyljodid** $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S.CH}_2\text{J} = \text{JC}(\text{NH}_2)_2.\text{SCH}_2$ (?). *Bildung.* Thioharnstoff und Jodäthyljodid binden sich bei längerem Stehen in der Kälte leicht und vollständig (BERNTHSEN, KLINGER, *B.* 11, 493). — Prismen. Schmelzp.: 117° . Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Giebt mit Silberoxyd AgJ und einen stark basischen Körper $[\text{CH}_4\text{N}_2\text{S.CH}_2\text{J}]$. Quecksilberoxyd wirkt schon in der Kälte ein und scheidet eine flockige Substanz beim Erhitzen HgJ_2 und Methylsulfid ausgiebt. Gleichzeitig entsteht Cyanamid. Dicyandiamid. — $(\text{CH}_4\text{N}_2\text{S.CH}_2\text{Cl})_2.\text{PtCl}_4 + \text{H}_2\text{O}$. Krystalle.

Thioharnstoff und Aethylbromid $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S.C}_2\text{H}_5\text{Br}$. *Bildung.* Aus Thioharnstoff, Bromäthyl und Alkohol bei 100° (CLAUS, *A.* 179, 145). — Hexagonale Tafelchen, die sich schon bei 100° schwefelhaltige Produkte.

Thioharnstoff und Aethyljodid $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S.C}_2\text{H}_5\text{J}$ (CLAUS, *B.* 8, 41; BERNTHSEN, KLINGER). Undeutliche Krystalle. Äußerst unbeständig. Giebt mit Ag_2O einen stark basischen Körper. Quecksilberoxyd erzeugt eine Verbindung von Jodquecksilber und Schwefeläthyl und daneben Cyanamid. — $(\text{CH}_4\text{N}_2\text{S.C}_2\text{H}_5\text{Cl})_2.\text{PtCl}_4$ (bei 100°). Rhombische Tafeln.

$2\text{CH}_4\text{N}_2\text{S.C}_2\text{H}_5\text{J}$. Nadeln. Viel beständiger als die Verbindung $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S.C}_2\text{H}_5\text{J}$, die sich unzersetzt aus Alkohol umkrystallisiren. Zersetzt sich nur langsam beim Erhitzen mit Wasser, aber sofort durch kochende Kalilauge, unter Abgabe übelriechender Substanzen (CLAUS, *B.* 8, 41).

Thioharnstoff und Benzylchlorid — s. Benzylalkohol.

Thioharnstoff und Acetylchlorid $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S.C}_2\text{H}_3\text{OCl}$. *Bildung.* Wird aus Thioharnstoff und Acetylchlorid bei 40° gebildet (CLAUS, *B.* 8, 42). — Krystalle. Löst sich unzerlegt in kaltem Alkohol; beim Kochen damit tritt Zerlegung ein, ohne dass Acetylthioharnstoff gebildet wird.

Chloressigsäure verbindet sich direkt mit Thioharnstoff zu salzsaurem Thiohydantoin (s. d.);

Trichloressigsäure und Thioharnstoff: CLAUS, *B.* 9, 228.

Oxalester und Thioharnstoff $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{N}_4\text{S}_2\text{O}_4 = 2(\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}).\text{C}_2\text{O}_4(\text{C}_2\text{H}_5)_2$. *Bildung.* Beide Körper verbinden sich schon bei gewöhnlicher Temperatur sofort (NENCKI, *B.* 780). — Monokline Krystalle. Wird durch kochendes Wasser rasch in die Componenten zerlegt. Ammoniak fällt Oxamid aus. Schmilzt, unter Zerfallen in seine Bestandtheile, bei 150° .

Alkylderivate des Thioharnstoffes. **Methylthioharnstoff** $\text{C}_2\text{H}_7\text{N}_2\text{S} = \text{NH}(\text{CH}_3).\text{CS.NH}(\text{CH}_3)$. Das Jodwasserstoffsaltz $\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_2\text{S.HJ}$ bildet grobe Blätter, leicht löslich in Wasser und Alkohol. Schmilzt unter 100° und giebt mit Silberoxyd einen Niederschlag von AgJ und der Silberverbindung des Methylthioharnstoffes. Silberoxyd entstehen AgJ und Methylcyanamid (BERNTHSEN, KLINGER, *B.* 11, 493). Isomer mit dem Additionsprodukt von CH_3J an Thioharnstoff.

Aethylthioharnstoff $\text{C}_3\text{H}_8\text{N}_2\text{S} = \text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5).\text{CS.NH}_2$. *Bildung.* Aus Aethylamin und alkoholischem Ammoniak (HOFMANN, *B.* 1, 27). — Nadeln. Ziemlich löslich in Wasser. Schmelzp.: 106° (HOFMANN, *B.* 2, 602). Wird in wässriger oder alkoholischer Lösung durch PbO und HgO leicht entschweifelt; es bilden sich Triäthylthioharnstoff $[\text{CN.NH}(\text{C}_2\text{H}_5)]_3$ und Schwefelmetalle (HOFMANN, *B.* 2, 602).

Diäthylthioharnstoff $\text{C}_3\text{H}_{12}\text{N}_2\text{S} = \text{CS}(\text{NH.C}_2\text{H}_5)_2$. *Bildung.* Aus Aethylamin und Aethylamin; beim Erhitzen des Aethylthiocarbaminsäuresalzes $\text{NH.C}_2\text{H}_5.\text{CS.N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ mit Alkohol im Rohr auf 110 – 120° . $\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5).\text{CS}_2.\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 = \text{CS}(\text{NH.C}_2\text{H}_5)_2$ (HOFMANN, *B.* 1, 26). — Krystalle. Schmelzp.: 77° . Zerfällt bei der Destillation in P_2O_5 in Aethylamin und Aethylsenföl. — Jod wirkt auf eine heisse alkoholische Lösung des Thioharnstoffes ein und scheidet Schwefel ab, erzeugt aber kein Aethylsenföl (BERNTHSEN, *B.* 10, 191). — Geht beim Behandeln mit HgO in Diäthylharnstoff $\text{CO}(\text{NH.C}_2\text{H}_5)_2$ über. Erfolgt die Einwirkung von HgO in Gegenwart von Aethylamin, so entsteht Triäthylguanidin (HOFMANN, *B.* 2, 601).

Methyläthylthioharnstoff $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}_2\text{S} = \text{NH}(\text{CH}_3).\text{CS.NH}(\text{C}_2\text{H}_5)$. *Bildung.* Aus Methylamin und Aethylsenföl (HOFMANN, *B.* 1, 27). — Krystallinisch. Schmelzp.: 77° .

Butylthioharnstoff $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N}_2\text{S} = \text{NH}(\text{C}_4\text{H}_9).\text{CS.NH}_2$.

1) Mit normalem Butyl. Krystalle. Schmelzp.: 79° (HOFMANN, *B.* 7, 31).

2) Mit Isobutyl. Krystalle. Schmelzp.: 93,5° (HOFMANN, B. 7, 511).

3) Mit sekundärem Butyl. Krystalle. Schmelzp.: 133° (HOFMANN, B. 7, 513).

4) Mit tertiärem Butyl. Große, glänzende, prismatische Krystalle. Schmelzp.: 15° (RUDSEW, Z. 11, 179).

Dibutylthioharnstoff $C_8H_{20}N_2S = CS(NH.C_4H_9)_2$. *Bildung.* Aus Trimethylcarbinamin und Butylharnstoff (mit tertiärem Butyl); beim Erhitzen des Salzes $H(C_4H_9)_3CS_2N(C_4H_9)H$ (aus Trimethylcarbinamin und CS_2) mit Alkohol (RUDSEW, Z. 11, 180). Kleine Nadeln (aus Alkohol). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Schmelzp.: 162°.

Isoamylthioharnstoff $C_8H_{18}N_2S = NH(C_4H_9)CS.NH_2$. Monokline Krystalle (ARZENI, J. 1874, 798).

Oktylthioharnstoff $C_8H_{20}N_2S = NH(C_4H_9)CS.NH_2$. Mit sekundärem Oktyl (aus Ricinusöl-Oktylalkohol). — Blättchen. Schmelzp.: 112,5°. In Wasser fast unlöslich, löslich in Alkohol und Aether.

Allylthioharnstoff (Thiosinamin) $C_4H_8N_2S = NH(C_2H_5)CS.NH_2$. *Bildung.* Bei längerem Stehen von Allylsenöl mit wässrigem Ammoniak (DUMAS, PELOUZE, J. 10, 326). — Monokline Krystalle (SCHABUS, J. 1854, 599; BERTHELOT, LUCA, J. 1855, 650; rhombische Krystalle (KEFERSTEIN, J. 1856, 586; MÜLLER, A. 52, 9). Schmelzp.: 74°. Ziemlich löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Verbindet sich direkt mit Säuren, Salzen, Haloiden, Cyan, Jodäthyl u. s. w. Zerfällt, beim Behandeln mit HgO oder mit PbO , in H_2S und Allylcyanamid (Sinamin). — $C_4H_8N_2S.2HCl$? . Trocknes Thiosinamin absorbiert fast 2 Mol. Salzsäuregas (WILL, J. 52, 11). — $C_4H_8N_2S.2HgCl_2$. Käsiges Niederschlag, löslich in Essigsäure (WILL). — $C_4H_8N_2S.HCl_2.PtCl_4$. Krystallinischer Niederschlag (WILL). — $C_4H_8N_2S.AgNO_3$. Weißer Niederschlag, scheidet beim Kochen mit Wasser Ag_2S ab (LOEWIG, WEIDMANN, Berz. Jahrbch. 21, 360).

Bromid $C_4H_8N_2S.Br_2 = NH_2CS.NH_2.CH_2.CHBr.CH_2.Br$? . *Bildung.* Beim Eintragen von Brom in eine alkoholische Lösung von Thiosinamin (MALY, Z. 1867, 42). Gelbliche, sechsseitige Säulen. Schmelzp.: 146–147°. Löslich in Wasser und Alkohol. Tauscht mit $AgCl$ ein Atom Brom gegen Chlor aus; durch Ag_2O werden aber beide Bromatome entzogen. — $C_4H_8N_2S.Br_2.PtCl_4$. Niederschlag, aus feinen, orangeglanzenden Schuppen bestehend.

Oxybromid $C_4H_8N_2S.Br(OH)$. *Bildung.* Aus dem Dibromid und feuchtem Silberoxyd (MALY, Z. 1867, 44). — Reagiert stark alkalisch. Gibt mit HCl das Chlorobromid.

Chlorobromid $C_4H_8N_2S.BrCl$. *Bildung.* Aus dem Dibromid und feuchtem Chlorsilber (MALY). — Nadeln. Schmelzp.: 129–130°. In Wasser äußerst leicht löslich. — $C_4H_8N_2S.BrCl.PtCl_4$. Orangeglanzende Blättchen, kaum löslich in heißem Alkohol. — $C_4H_8N_2S.BrCl.AuBr$. Dunkelpurpurother, krystallinischer Niederschlag. Wird beim Vermischen des Dibromids mit $AuCl$ erhalten.

Jodid $C_4H_8N_2S.J_2$. Fast farblose Krystalle. Schmilzt unter Zersetzung bei 90°. Löslich in Wasser und Alkohol (MALY, Z. 1869, 258).

Chlorojodid $C_4H_8N_2S.ClJ$. *Bildung.* Aus dem Jodur und $AgCl$ (MALY). — Kleine Krystalle. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Cyanid $C_4H_8N_2S(CN)_2$. *Bildung.* Durch Einleiten von Cyan in eine alkoholische Lösung von Thiosinamin (MALY, Z. 1869, 259). — Goldgelbe Blättchen. Zersetzt sich beim Schmelzen. Löslich in Wasser, sehr wenig löslich in Aether, ziemlich leicht in siedendem Alkohol. — Zerfällt beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure in NH_3 und Oxalylthiosinamin.

Jodocyanürsilber $C_4H_8N_2S.JCN = AgCN$. *Bildung.* Aus dem Jodid und Cyan Silber (MALY). — Weißgelbes Pulver, unlöslich in Wasser, Alkohol oder Ammoniak.

Oxalylthiosinamin $C_4H_8N_2SO_2 = CS \begin{matrix} NH & CO \\ | & | \\ N & C_2H_5 \end{matrix} CO$. *Bildung.* Beim Erwärmen des Cyanürs mit verdünnter Schwefelsäure. $C_4H_8N_2S(CN)_2 = 2H_2O + H_2SO_4 + NH_4_2SO_4 + H_2N_2SO_2$ (MALY, Z. 1869, 260). — Citronengelbe Nadeln. Schmelzp.: 89–90°. Mäßig löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem, sehr leicht in Alkohol und Aether. Zerfällt beim Erwärmen mit Barytwasser in Oxalsäure und Thiosinamin. $C_4H_8N_2SO_2 = 2H_2O + H_2O_4 + C_4H_8N_2S$. — Gibt beim Erwärmen mit Silberlösung zunächst Ag_2S und einen Niederschlag, bestehend aus der Silberverbindung von Allyloxalylharnstoff $C_4H_8N_2O_2$. Fügt man aber überschüssiges Silbernitrat an, so entstehen Ag_2S , Silberoxalat und Allylharnstoff $NH_2.CO.NH(C_2H_5)$.

Thiosinaminjodäthyl $C_4H_8N_2S.C_2H_5J$. *Bildung.* Beim Verdunsten einer alkoholischen Lösung von Thiosinamin mit Jodäthyl (WEITZINS, J. 94, 103; MALY, Z. 1869, 261). — Große Krystalle. Schmelzp.: 72° (M.). In jedem Verhältniss in Wasser löslich, sehr leicht in Alkohol und Aether. Das entsprechende Chlorid $C_4H_8N_2S.C_2H_5Cl$ ist ein Tropf, das Platindoppelsalz gelb, undeutlich krystallinisch, leicht löslich (W.).

Thiosinaminjodisoamyl $C_4H_9N_2S.C_6H_{11}J$. Große, zerfließliche Krystalle (M.).

Aethylallylthioharnstoff $C_6H_{11}N_2S = NH(C_2H_5).CS.NH(C_2H_5)$. *Bildung.* Allylsenföl und Aethylamin (HINTERBERGER, A. 83, 346). — Syrupartig. Zerfällt bei Erwärmen mit $Pb(OH)_2$ in H_2S und Aethylallylcyanamid. — $(C_6H_{11}N_2S.HCl)_2.PtCl_4$. Gr hellgelbe Krystalle, schwer löslich in Wasser und Alkohol.

Chlorallylthioharnstoff $C_4H_7ClN_2S = NH(C_3H_4Cl).CS.NH_2$. *Bildung.* Aus Chlorallylsenföl $C_3H_4Cl.NCS$ und NH_3 (HENRY, B. 5, 188). — Krystalle. Schmelzp.: 90—

Bromallylthioharnstoff $C_4H_7BrN_2S = NH(C_3H_4Br).CS.NH_2$. *Bildung.* Aus Bromallylsenföl und NH_3 (HENRY, B. 5, 188). — Schmelzp.: 110—111°.

Crotonylthioharnstoff $C_5H_9N_2S = NH(C_4H_7).CS.NH_2$. *Bildung.* Aus Crotonsenföl und NH_3 (HOFMANN, B. 7, 516). — Krystalle. Schmelzp.: 85°.

Angelylthioharnstoff $C_6H_9N_2S = NH(C_5H_7).CS.NH_2$. *Bildung.* Aus Angelylsenföl und NH_3 bei 100° (HOFMANN, B. 8, 106; 12, 991). — Nadeln. Schmelzp.: 103°.

Aethylenthioharnstoff $C_4H_8N_2S = CS \begin{smallmatrix} NH \\ NH \end{smallmatrix} C_2H_5$. *Bildung.* Beim Kochen Verbindung von Aethylendiamin und Schwefelkohlenstoff mit Wasser. $C_2H_4(NH_2)_2 + CS_2 = CS(NH_2)_2.C_2H_4 + H_2S$; beim Schmelzen von Rhodanwasserstoffäthylendian $C_2H_4(NH_2)_2.(CNSH)_2 = CSN_2H_2(C_2H_4) + NH_4.CNS$ (HOFMANN, B. 5, 242). — Prismatische Krystalle. Schmelzp.: 194°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Aether. Schme äußerst bitter. Verbindet sich nicht mit Säuren. — $2C_4H_8N_2S.3HgCl_2$. — $2C_4H_8N_2S.Pt$ Hellgelber, amorpher Niederschlag; — $(C_4H_8N_2S.HCl)_2.PtCl_4$. Lange, schwerlösliche Nadeln

Thioharnstoff und Aldehyde. **Aethylidenthioharnstoff** $C_3H_6N_2S = CS.NH(CH_2CH_3)$. *Bildung.* Aus Aldehyd und Thioharnstoff bei 100° (REYNOLDS, Z. 18 325). — Körner. Fast unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in Aether und kaltem Alkohol, leichter in heißem Alkohol. Zerfällt beim Kochen mit Wasser in Aldehyd, Thioharnstoff und etwas Rhodanammonium.

Diäthylidenthioharnstoffammoniak $C_6H_{11}N_3S = CS.N_2(C_2H_5)_2.NH_3$. *Bildung.* Beim Kochen ziemlich conc. wässriger Lösungen von Thioharnstoff und Aldehydammoniak $CH_3N_2S + 2C_2H_5O.NH_3 = C_6H_{11}N_3S + NH_3 + 2H_2O$ (NENCKI, B. 7, 162). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 180°. Schmeckt intensiv bitter. Wenig löslich in siedendem Wasser, unlöslich in kaltem Alkohol und Aether. Zerfällt beim Kochen mit verdünnten Säuren in Aldehyd, NH_3 und Thioharnstoff.

Oenanthodithioureid $C_9H_{20}N_4S_2 = (NH_2.CS.NH)_2.C_7H_{14}$. *Bildung.* Beim Versetzen einer alkoholischen Lösung von Thioharnstoff und Oenanthol mit einem Tropfen Salzsäure (SCHIFF, B. 11, 833). — Zerfällt mit Salzsäure in Salmiak und Oenanthylsenföl $(N.CS)_2.C_7H_{14}$.

Säurederivate des Thioharnstoffes. **Acetylthioharnstoff** $C_3H_7N_2SO = NH(C_2H_5O).CS.NH_2$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Thioharnstoff mit Essigsäureanhydrid (NENCKI, B. 6, 599); beim Vermischen von Cyanamid mit Thiacetsäure in absolutem Alkohol (PRÄTORIUS, J. pr. [2] 21, 147). — Prismen. Schmelzp.: 165° (NENCKI, LEPPERT, B. 6, 905). Leicht löslich in Alkohol und heißem Wasser, weniger in kaltem Wasser, unlöslich in Aether. — Die wässrige Lösung giebt beim Erwärmen mit $HgCy_2$ einen Niederschlag von HgS und hält Acetylharnstoff. $CS.N_2H_2(C_2H_5O) + H_2O = H_2S + CO.N_2H_2(C_2H_5O)$ (NENCKI, LEPPERT). — $C_3H_7N_2SO.2HCl.PtCl_4$. Krystallinisch, in Wasser schwer löslich. — $2C_3H_7N_2SO.CuSO_4$ (PRÄTORIUS).

Trocknes Ammoniak in eine Lösung von Rhodanacetyl $C_2H_5O(SCN)$ in absolutem Aether scheidet nach MIQUEL (Bl. 25, 104) ein Oel ab, das sich nicht in Aether und CS löst, von Wasser aber rasch zersetzt wird. Es hat die Zusammensetzung des Acetylthioharnstoffes.

Glykolylthioharnstoff (Thiohydantoïn) $C_3H_4N_2SO = CS \begin{smallmatrix} NH.CH_2 \\ NH.CO \end{smallmatrix}$ (oder =

$NH:C \begin{smallmatrix} S-CH_2 \\ NH.CO \end{smallmatrix}$ LIEBERMANN, LANGE, B. 12, 1593). *Bildung.* Das salzsaure Salz

entsteht beim Erwärmen von Thioharnstoff mit Chloressigsäure. $CH_2Cl.CO_2H + CS(NH_2)_2 = CS.N_2H_2(C_2H_5O).HCl$ (VOLHARD, A. 166, 383; MALY, A. 168, 133). Beim Erhitzen von Chloracetamid mit Thioharnstoff. $NH_2.C_2H_4ClO + CS(NH_2)_2 = CS.N_2H_2.C_2H_4O + NH_4Cl$ (MULDER, B. 8, 1264; MALY, B. 10, 1853). — Beim Verdunsten von Thiohydantsäure mit wässriger Cyanamidlösung. $CN.NH_2 + SH.CH_2.CO_2H = C_3H_4N_2SO + H_2O$ (ANDREASCH, B. 13, 1422). — *Darstellung.* Man kocht ein Gemisch von Chloressigsäure und Thioharnstoff mit Alkohol (CLAESSON, B. 10, 1352). Das freie Thiohydantoïn wird aus der salzsauren Verbindung durch Zusatz von Alkalien abgeschieden.

Lange Nadeln (aus heißem Wasser). Wenig löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether. — Zersetzt sich gegen 200°. — Chlor, in mit Wasser angerührtes Thiohydantoin eingeleitet, bewirkt totale Zerlegung und Bildung von Essigsäure, Harnstoff, H_2SO_4 und HCl (CLAUS, B. 10, 825). Leitet man Chlor durch eine stark gekühlte Lösung von Thiohydantoin in sehr verdünnter Salzsäure, so werden krystallinische Flocken $\text{H}_4\text{N}_2\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{CS} \begin{smallmatrix} \diagup \text{NH} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \\ \diagdown \text{NH} \cdot \text{CO} \end{smallmatrix}$ gefällt. Dieselben sind unlöslich in Wasser,

Alkohol und Aether, lösen sich aber in Alkalien unter Zersetzung (KRAMPS, B. 13, 8). — Brom erzeugt Dibromthiohydantoin. — Beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 130° werden Glycinamid und Rhodanammonium gebildet. $\text{CSN}_2\text{H}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}) + 2\text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_2\text{CH}_2\text{CO} \cdot \text{NH}_2 + \text{NH}_4\text{CNS}$ (CLAUS). — Zerfällt beim Kochen mit Baryt in Thioharnsäure und Dicyandiamid. $\text{CSN}_2\text{H}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}) + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_2(\text{SH})\text{CO} \cdot \text{H} + \text{CN} \cdot \text{NH}_2$ (ANDREASCH, B. 12, 1385). — Wird beim Kochen mit Wasser und PbO oder HgO nicht schwefelt. — Zerfällt beim Kochen mit Salzsäure in NH_4Cl und Senfölessigsäure $\text{S} \cdot \text{NCH}_2\text{CO} \cdot \text{H}$. — Beim Erhitzen mit Bromäthyl und Alkohol auf 140° entsteht Senfessigsäureester. $\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2\text{SO} + 2\text{C}_2\text{H}_5(\text{OH}) + \text{C}_2\text{H}_5\text{Br} = \text{CS} \cdot \text{NCH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 + (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} + \text{NH}_4\text{Br}$ (CLAUS). — Liefert, beim Behandeln mit KClO_3 und HCl Carbamidosulfonsäure (S. 770). — Verbindet sich leicht mit Säuren und Salzen.

$\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2\text{OS} \cdot \text{HCl}$. Prismen. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. Schmilzt nicht (V.; M.). — $(\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2\text{OS} \cdot \text{HCl})_2 \cdot \text{PtCl}_4$. Spießige Blättchen (VOLHARD). — $\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2\text{OS} \cdot \text{Ag}$ (ANDREASCH, B. 12, 972).

Dibromthiohydantoin $\text{C}_3\text{H}_2\text{Br}_2\text{N}_2\text{SO} = \text{CS} \begin{smallmatrix} \diagup \text{NH} \cdot \text{CBr}_2 \\ \diagdown \text{NH} \cdot \text{CO} \end{smallmatrix}$. *Bildung.* Beim Eintragen von Brom in eine salzsaure Lösung von Thiohydantoin (MULDER, B. 8, 1263; KRAMPS, B. 13, 789). — Krystallinisch. Unlöslich in Wasser, löslich in Salzsäure, Alkohol und Aether. Sehr unbeständig. Zersetzt sich bei 130–140°, ohne zu schmelzen.

Nitrosothiohydantoin $\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_3\text{SO}_2 = \text{CS} \begin{smallmatrix} \diagup \text{NH} \\ \diagdown \text{N}(\text{NO}) \end{smallmatrix} \text{C}_2\text{H}_3\text{O}$. *Bildung.* Beim Einleiten von salpetriger Säure in mit Wasser übergossenes Thiohydantoin (MALY, B. 12, 67). — Gelblichweißes, schweres Pulver. Sehr schwer löslich in kochendem Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Bildet mit Alkalien und alkalischen Erden rothe und gelbe (basenreichere) Additionsprodukte, aus denen bisher keine Nitrosohydantoinsäure isolirt werden konnte. — Die Lösung von Nitrosothiohydantoin in wenig Ammoniak färbt sich auf Zusatz von Eisenvitriol dunkel-schwarzbraun. — Zerfällt beim Kochen mit überschüssigem Baryt in Nitrosothioglykolsäure und Cyanamid, resp. Dicyandiamid. — $\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_3\text{SO}_2 \cdot \text{Ba}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$. *Darstellung.* Durch Fällen einer ammoniakalischen Lösung von Nitrosothiohydantoin mit BaCl_2 . — Gelbe Pulver, sehr wenig löslich in kaltem Wasser. Giebt an Säuren und auch beim Kochen mit Wasser einen Theil des Baryts ab und geht in eine baryumärmere rothe Verbindung über. — $\text{H}_4\text{N}_2\text{SO}_2 \cdot \text{Ag} + \text{Ag}_2\text{O}$. Dunkelbraunrother, in Wasser unlöslicher Niederschlag.

Thiohydantoin und Harnstoff $\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2\text{SO} \cdot \text{HCl} = \text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2\text{SO} \cdot \text{CH}_2\text{N}_2\text{O} \cdot \text{HCl}$. *Bildung.* Durch Auflösen von Chloracetylharnstoff $\text{NH}_2\text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_2\text{H}_4\text{ClO}$ und Thioharnstoff in Alkohol bei 60–70° (KRAMPS, B. 13, 790). — Flockig. Unlöslich in Wasser und Alkohol. Zerfällt beim Auflösen in Wasser in Thiohydantoin und Harnstoff.

Thiohydantoin u. Dimethylharnstoff $\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2\text{SO} \cdot \text{HCl} = \text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2\text{SO} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_3_2$. *Bildung.* Durch Auflösen von Thioharnstoff und Chloracetyldimethylharnstoff $\text{H}(\text{CH}_3)_2\text{CO} \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_4\text{ClO})$ in Alkohol bei 70–80° (KRAMPS). — Krystalle. Wird in Wasser in salzsaures Thiohydantoin und Dimethylharnstoff zerlegt.

Thiohydantoinsäure $\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_3\text{SO}_2 = \text{NH}_2 \cdot \text{CS} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2\text{CO} \cdot \text{H}$. *Darstellung.* Man kocht äquivalente Mengen chloressigsaures Natrium (in wässriger Lösung) und Thioharnstoff. $\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Na} + \text{CS} \cdot \text{NH}_2_2 = \text{NaCl} + \text{NH}_2 \cdot \text{CS} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2\text{CO} \cdot \text{H}$ (MALY, J. 189, 380). — Krystall-pulver. Schwer löslich in Wasser. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. reagirt neutral. Leicht löslich in Alkalien und Säuren. Die Verbindungen mit Basen sind sehr unbeständig. Schon bei längerer Berührung mit kalter Natronlauge oder beim Erwärmen mit Soda oder Salzsäure geht die Thiohydantoinsäure in Thiohydantoin über. Umgekehrt entsteht, zuweilen beim Umkrystallisiren von Thiohydantoin, etwas Thiohydantoinsäure.

Thiosuccinursäure $\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2\text{SO}_2 = \text{NH}_2 \cdot \text{CS} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2(\text{OH})$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von Thioharnstoff mit Bernsteinsäureanhydrid auf 140° (PIKE, B. 6, 1105). — Gelbliches Pulver, aus Krystallschüppchen bestehend. Schmelzp.: 210,5–211°. Unlöslich in Alkohol, Aether, CS_2 ; schwer löslich in Wasser und Eisessig. Zerfällt beim Kochen mit Alkalien in Thioharnstoff und Bernsteinsäure.

Sulfouramidobarbitursäure $C_5H_6N_4SO_3 = NH_2.CS.NH.CH \begin{smallmatrix} \diagup CO.NH \\ \diagdown CO.NH \end{smallmatrix} CO$. *Bildung.* Beim Versetzen von Monobrombarbitursäure mit Thioharnstoff. $C_4H_5BrN_3O_3 + CH_4N_2S = C_5H_6N_4SO_3 + HBr$; aus Dialursäurechlorid und Thioharnstoff (MÜLLER, B. 12, 2309). — Sehr feine Nadeln. Unlöslich in warmem Wasser, sehr schwer löslich in kochender, starker Salzsäure, leicht löslich in Vitriolöl. Entwickelt bei 250° Schwefelwasserstoff. Beim Kochen mit Wasser und HgO wird kein Schwefelquecksilber gebildet.

Sulfopseudoharnsäure $C_5H_6N_4SO_3$ (identisch mit Sulfouramidobarbitursäure?). *Bildung.* Beim Erhitzen äquivalenter Mengen Alloxan und Thioharnstoff mit alkoholischer schwefliger Säure im Rohr auf 100° (NENCKI, B. 4, 722). $C_4H_5N_3O_4 + CH_4N_2S - O = C_5H_6N_4SO_3$. — Das Produkt wird durch conc. Ammoniak vom Uramil befreit, dann in Natronlauge gelöst und mit NH_4Cl gefällt und endlich aus sehr conc. Bromwasserstoffsäure krystallisiert. — Feine Nadeln. Unlöslich in Wasser und Ammoniak, löslich in HBr, sehr leicht in festen Alkalien. Lässt sich nicht entschwefeln. — Geht beim Erwärmen mit Natron in Sulfodialursäure über. — Beim Erhitzen mit conc. Schwefelsäure auf 160° entsteht Urosulfinsäure.

Sulfodialursäure $C_4H_4N_2SO_3 + 1\frac{1}{2}H_2O$ (?). *Darstellung.* Man kocht (rohe) Sulfopseudoharnsäure mit Natronlauge und fällt durch Einleiten von CO_2 sulfodialursaures Alkali (NENCKI, B. 4, 723). — Seideglänzende, mikroskopische Tafeln. Entwickelt beim Erwärmen mit HCl Schwefelwasserstoff. Beim Verdampfen mit Salpetersäure entsteht Nitrosobarbitursäure. — Das Silbersalz ist ein dunkelvioletter, amorpher Niederschlag. Wird es mit Wasser gekocht, so bilden sich Ag_2S und Hydurilsäure.

Urosulfinsäure $C_5H_4N_2SO_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von 1 Thle. Sulfopseudoharnsäure mit 2 Thln. Vitriolöl auf 150—160° (NENCKI, B. 4, 724). Das Reaktionsprodukt wird mit NH_3 behandelt, die ammoniakalische Lösung mit HCl gefällt und der Niederschlag, nach dem Waschen und Trocknen, mit verdünnter Kalilauge gekocht. Beim Erkalten krystallisiert das Kaliumsalz (NENCKI, B. 5, 45). — Krystallisiert an heißer Salzsäure, bei raschem Erkalten, in Kugeln. Leicht löslich in Alkalien, schwieriger in heißer Salzsäure. Bleibt beim Erhitzen mit Wasser auf 200° unverändert. Kann bis jetzt nicht entschwefelt werden. Wird durch Natriumamalgam in eine neue, schwefelhaltige Säure übergeführt. — Schwache, einbasische Säure. Aus den Alkalisalzen wird durch CO_2 die freie Säure gefällt. — Das Kaliumsalz krystallisiert in Nadeln, es löst sich ziemlich schwer in kaltem Wasser. — Mit NH_3 und $AgNO_3$ entsteht ein gelatinöser Niederschlag.

Citrakonthiocarbaminsäure $C_6H_8N_2SO_3 = NH_2.CS.NH.CO.C_4H_4.CO_2H$. *Bildung.* Durch Erhitzen von Citrakonsäureanhydrid mit Thioharnstoff auf 130° (PIKE, B. 6, 1106). — Krystallpulver. Schmilzt unter Zersetzung bei 222—223°.

Thioallophansäureester $C_4H_8N_2SO_2$. 1. $NH_2.CO.NH.CO.SC_2H_5$. *Bildung.* Bei längerem Erhitzen von Thiochlorameisenester $ClCO.SC_2H_5$ (aus $COCl_2$ und C_2H_5SH) mit Harnstoff auf 80—90° (PEITZSCH, SALOMON, J. pr. [2] 7, 477). — Krystallpulver oder perlmutterglänzende Nadeln. Schmilzt bei 180° unter Zersetzung. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser oder Alkohol, leicht in heißem Wasser und Alkohol. Zerfällt beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 100° in Mercaptan und Biuret. Wird von Baryt in Mercaptan und Allophansäure zerlegt. Mit Anilin entstehen Mercaptan und Diphenylbiuret.

2. **Isothioallophansäureester** $C_4H_8N_2SO_2 = NH_2.CS.NH.CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Aus Aethyloxalsäurechlorid und Thioharnstoff, welche sehr lebhaft auf einander einwirken. $Cl.C_2O_2.OC_2H_5 + CS(NH_2)_2 = C_4H_8N_2SO_2 + CO + HCl$ (PEITZSCH, B. 7, 896). — Rhombische Prismen (aus Alkohol).

Dithioallophansäureester $C_4H_8N_2S_2O = NH_2.CS.NH.CO.SC_2H_5$. Beim Behandeln von Rhodankalium mit Alkohol und Salzsäure. $2CNSK + C_2H_5O + 2HCl = C_4H_8N_2S_2O + 2KCl$. — Bei überschüssiger Salzsäure entsteht Xanthogenamid $C_2H_5O.CS.NH_2$, neben wenig Thiouretan $NH_2.CO.SC_2H_5$ (BLANKENHORN, J. pr. [2] 16, 358). — *Darstellung.* Man versetzt allmählich eine heiße, concentrirte, alkoholische Rhodankaliumlösung mit conc. HCl, so dass noch etwas KCNS unzersetzt bleibt. Das Filtrat vom KCl verdunstet man auf etwa $\frac{1}{6}$ und wäscht die beim Erkalten sich ausscheidenden Krystalle mit Wasser, presst sie ab und krystallisiert sie aus Aetheralkohol um.

Perlmutterglänzende, prismatische Kryställchen. Schmilzt unter Zersetzung bei 170—175°. Unlöslich in kaltem Wasser, etwas löslich in kochendem Aether, leichter in siedendem Alkohol. — Zerfällt beim Erhitzen mit Alkohol auf 160° in CO_2 , COS, NH_4CNS , Schwefel u. s. w. — Beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 150° entstehen Alkohol und Thioharnstoff. $C_4H_8N_2S_2O + 2NH_3 = C_2H_6O + 2CS(NH_2)_2$. In der Kälte wirkt alkoholisches Ammoniak langsam ein und erzeugt Harnstoff, Thioharnstoff und

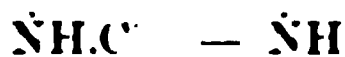
ercaptan. $C_4H_4N_2S_2O + 2NH_3 = CO(NH_2)_2 + CS(NH_2)_2 + C_2H_5(SH)$. — Barythydrat wirkt in der Kälte Spaltung in Mercaptan, CO_2 und Thioharnstoff. $C_4H_4N_2S_2O + u(OH)_2 = C_2H_5(SH) + BaCO_3 + CS(NH_2)_2$. — Beim Kochen mit Anilin entstehen Mercaptan, Thioharnstoff und Diphenylharnstoff. $C_4H_4N_2S_2O + 2C_6H_5(NH_2) = C_2H_5(SH) + 2NH_3 + CO(NH.C_6H_5)_2$.

Thiodicyandiamidin $NH_2.CS.NH.C(NH_2)NH_2$. S. S. 713.

Gemischter Triäthylallylharnstoff $C_{10}H_{20}NPS = P(C_2H_5)_3.CS.N(C_2H_5)_3$. *Bildung.* Aus Allylsenöl und Triäthylphosphin, in Gegenwart von Aether (HOFMANN, A. pl. 1, 47). — Große, monokline Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 68° . Zerfällt beim Erhitzen in Triäthylphosphinsulfid und Isocyanallyl. $CS.NP(C_2H_5)_3 = P(C_2H_5)_3S + H_2NC$ (HOFMANN, B. 3, 766). — $C_{10}H_{20}NPS.HCl.PCl_5$. Hellgelber, schuppiger Niederschlag, schmilzt in siedendem Wasser zu einem gelben Öle.



Harnsäure $C_5H_4N_4O_3 = CO + CO + CO$. *Vorkommen.* Im Harn des Menschen



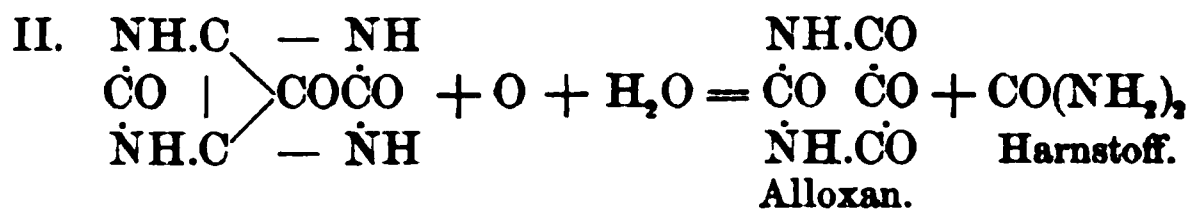
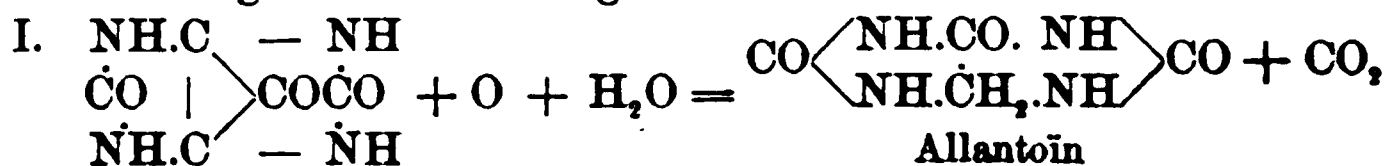
täglich etwa $\frac{1}{2}$ Gramm), in Harnsteinen (frei und an Ammoniak gebunden), im Harn der Löwen, Tiger . . . , der Hunde (bei Fleischnahrung), der Schildkröten (SCHIFF, A. 11, 368); — im Harn der Vögel (Tauben), daher auch im Guano. Im Blute des Menschen (bei Gicht . . .) (GARROD, J. 1848, 529); im Fleische des Alligators (LIEBIG, A. 10, 343); in den Ochsenlungen (CLOËTTA, A. 99, 289) . . . Der Schlangenharn besteht wesentlich aus saurem harnsaurem Ammoniak, ebenso der Vogelharn; harnsaures Natrium findet sich in den Gelenkconcretionen der Gichtbrüchigen. — *Bildung.* Amidosauren, Glycin, Leucin, Asparaginsäure), in den Organismus von Hühnern eingeführt, gehen in den Harn als Harnsäure über (KNIERIM, B. 10, 1930); ebenso verhält sich Harnstoff (JAFFÉ, MEYER, B. 10, 1930). — *Darstellung.* Man kocht 5 Thle. Borax mit 500 Thln. Wasser und 56 Thln. Taubenexcrementen in 2 Beuteln befindlich und setzt der kochenden Lösung 4 Thle. Salmiak hinzu. Der nach 12 stündigem Stehen abgeschiedene Niederschlag wird wieder in Borax gelöst und die Lösung in ein Gemisch von 1 Thle. Schwefelsäure und 1 Thln. Wasser gegossen. Ausbeute $\frac{1}{3}$. — (ARPE, A. 87, 237). — Man kocht Schlangensexkremente so lange mit Natronlauge, als noch Ammoniak entweicht, und gießt die filtrirte Lösung in verd. Salzsäure. Oder man leitet in die filtrirte, alkalische Lösung CO_2 ein und kocht den Niederschlag mit verd. Salzsäure. Oder die alkalische Lösung wird mit NH_4Cl gefällt und der Niederschlag mit verd. Salzsäure gekocht.

Guano wird zunächst mit verd. Salzsäure macerirt, um Phosphate u. s. w. zu lösen, dann kocht man den Rückstand mit Natronlauge und verfährt wie oben. Oder man kann den mit verd. Salzsäure erschöpften Guano in conc. Schwefelsäure lösen und die Lösung mit Wasser füllen. — Ist die Harnsäure stark gefärbt, so versetzt man ihre Lösung in kochender Natronlauge mit kleinen Mengen Kaliummanganat und fällt endlich die filtrirte Lösung mit Salzsäure (GOSMANN, A. 99, 374). — Oder man löst die Harnsäure in nicht zu viel Kalilauge, setzt 5° vom Gewicht der Harnsäure) Kaliumdichromat hinzu, kocht kurze Zeit, verdünnt mit dem gleichen Volumen Wasser, schüttelt mit Thierkohle und filtrirt. Das Filtrat fällt man mit HCl und kocht die gefällte Harnsäure wiederholt mit starker Salzsäure (GIBBS, Z. 1869, 729).

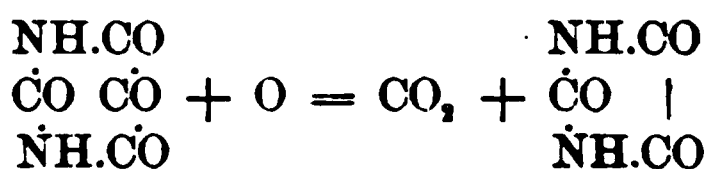
Glänzendes Krystallpulver aus feinen Schuppen bestehend. Scheidet sich beim langsamen Krystallisiren (aus Harn) in kleinen Tafeln aus. Spec. Gew. = 1.855–1.893 (SCHRÖDER, B. 13, 1072). Kaum löslich in kaltem Wasser. 1 Thl. löst sich in 14000–5000 Thln. Wasser von 20° und in 1800–1900 Thln. siedenden Wassers (BESCH, A. 4, 191); unlöslich in Alkohol. Löst sich ziemlich reichlich in Glycerin, in heißer Natriumacetatlösung oder in Natriumphosphat. Sehr auffallend ist die Löslichkeit der Harnsäure in Lithiumcarbonat. 1 Thl. Li_2CO_3 gelöst in 10 Thln. siedenden Wassers, nimmt 4 Thle. Harnsäure auf (LIPOWITZ, A. 38, 348). Anwendung des Lithiumcarbonats in der Medicin zum Lösen von Harnsäureausscheidungen. Harnsäure löst sich in Vitriolöl und wird daraus durch Wasser gefällt.

Bei der trocknen Destillation liefert die Harnsäure, ohne zu schmelzen, NH_3 , HCN , Harnstoff und Cyanursäure (WÖHLER, P. 15, 529 u. 626). Beim Schmelzen mit Aetznatron entstehen KCy , $KCyO$, K_2CO_3 und Kaliumoxalat. Beim Erhitzen mit Wasser auf 60° entstehen CO_2 und saures harnsaures Ammoniak; bei 180° wird Mykomelinsäure gebildet. — Zerfällt bei anhaltendem Erhitzen mit Wasser in Dialursäure und Harnstoff (MAGNIE, B. 23, 133). — Beim Erhitzen mit conc. Jodwasserstoffsäure auf 160° – 170° werden CO_2 , NH_3 und Glycin gebildet. $C_5H_4N_4O_3 + 5H_2O = C_2H_5NO_2 + 3CO_2 + 3NH_3$ (STRECKER, Z. 1868, 215). — Natriumamalgam bewirkt Reduktion zu Xanthin $C_5H_4N_4O_2$ und Sarkin $C_5H_4N_4O$. — Beim Erwärmen mit Vitriolöl entstehen Glycin, Pseudoxanthin und Hydro-

rilsäure. — Oxydationsmittel spalten die Harnsäure in zwei Richtungen. Entweder bleibt das Diureid intakt, oder es löst sich ein Mol. Harnstoff ab, und man erhält Mesoxalyl- resp. Oxalylharnstoff. Unter Zugrundelegung der FRITZIG'schen Harnsäureformel (B. 11, 1792) ergeben sich folgende 2 Gleichungen:



Es ist sehr bemerkenswerth, dass bei allen Oxydationen entweder die erste oder die zweite Reaktion stattfindet, d. h. es bildet sich entweder Alloxan oder Allantoïn. Niemals treten diese beiden Körper gleichzeitig auf. Werden bei einer Oxydation andere Körper gebildet, so sind dieselben entstanden durch Zersetzung von zunächst gebildeten Allantoïn oder Alloxan. So wird Harnsäure von Salpetersäure in der Kälte zu Alloxan oxydirt, in der Wärme entsteht aber Parabansäure:



Die Bildung von Allantoïn erfolgt beim Kochen von Harnsäure mit Wasser und Bleisuperoxyd, mit Wasser und Braunstein, mit Kalilauge und rothem Blutlaugensalz, beim Behandeln mit Ozon und mit Chamäleonlösung. Alloxan erhält man bei der Einwirkung von Chlor, Brom, Salpetersäure oder Braunstein mit Schwefelsäure auf Harnsäure. Abweichende Oxydationen erfolgen nur durch salpetrige Säure, wobei Urinilsäure und Stryphninsäure entstehen, und durch Kalilauge bei Luftzutritt, wobei Uroxansäure und Oxonsäure gebildet werden. — Mit wässriger salpetriger Säure (Wasser und rothe Salpetersäure) entwickelt Harnsäure genau 1 At. Stickstoff (HEINRICH, *Sachsse, Phytochem. Untersuch., Lpxg.* 1880, S. 104). Die Harnsäure ist eine schwache zweibasische Säure. Ihre Salze sind meist schwer löslich. Die neutralen Alkalisalze werden von CO₂ zerlegt unter Bildung von sauren Salzen.

Reaktionen auf Harnsäure. Man übergießt Harnsäure mit etwas Salpetersäure und verdunstet im Wasserbade zur Trockne. Es hinterbleibt ein röthlicher Rückstand, der auf Zusatz von verdünntem Ammoniak (oder Ammoniumcarbonat) purpurroth wird. Ein weiterer Zusatz von Aetzkali (oder K₂CO₃) bewirkt eine violette Färbung. (Murexidprobe.) Man löst Harnsäure in einem Tropfen Sodalösung, und bringt diese Lösung auf Filtrirpapier, das man vorher mit einem Tropfen Silbernitratlösung benetzt hat. — Es entsteht sofort ein dunkelbrauner Fleck von metallischem Silber (mit 1¹⁰⁰ mg entsteht noch ein gelber Fleck) (SCHIFF, A. 109, 67). — Beim Kochen von Harnsäure mit FEHLING'scher Lösung wird Cu₂O gefällt, während gleichzeitig Allantoïn entsteht.

Quantitative Bestimmung im Harn. 200 ccm Harn werden mit 10 ccm einer conc. Sodalösung versetzt, nach 1 Stunde 20 ccm conc. Salmiaklösung hinzugefügt und nach 48stündigem Stehen an einem kühlem Orte der Niederschlag auf einem gewogenen Filter gesammelt und 2—3mal gewaschen. Das Filter übergießt man wiederholt mit verd. Salzsäure (1 Thl. Säure vom spec. Gew. = 1,123 und 10 Thle. Wasser), bis der Niederschlag alles Ammoniak entzogen ist. Die Filtrate bleiben 6 Stunden stehen, dann wird die daraus ausgeschiedene Harnsäure auf dasselbe Filter gebracht, der Niederschlag 2 mal mit Wasser, dann völlig mit Alkohol ausgewaschen und bei 110° getrocknet. Der Niederschlag ist 0,030 g hinzu zu addiren (SALKOWSKI, *Fr.* 16, 373: vgl. FOKKER, *Fr.* 14, 206).

Harnsaure Salze: BENSCH, A. 54, 189; ALLAN, BENSCH, A. 65, 181.

Verbindungen mit Schwefelsäure. C₅H₄N₄O₃.4H₂SO₄. *Bildung.* Beim Sättigen von Vitriolöl bei 100° mit Harnsäure (FRITZSCHE, A. 28, 332). — Nach LÖWE (Z. 1866, 249) sind die auf diese Weise erhaltenen großen Krystalle C₅H₄N₄O₃.2H₂SO₄. Sie schmelzen bei 60—70°, ziehen an der Luft rasch Feuchtigkeit an und zerfallen zuletzt in ihre Bestandtheile. — Durch Lösen der Verbindung C₅H₄N₄O₃.2H₂SO₄ in Vitriolöl bei 100° und langsame Abkälten erhielt DESSAIGNES (J. 1854, 469) Krystalle C₅H₄N₄O₃.3H₂SO₄.

Salze. — Ein neutrales Ammoniaksalz lässt sich nicht darstellen (A., B.). — NH₄C₅H₄N₄O₃. *Vorkommen.* In einigen menschlichen Harnsteinen; Hauptmasse des Schlangen- und Vogelharns. — *Bildung.* Beim Kochen von Harnsäure mit Ammoniak (B.). — Mikroskopische Nachweise.

löst sich in 1608 Thln. Wasser von 15° (B.). Verliert bei längerem Kochen mit Wasser Ammoniak. — $3\text{NH}_3 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_3$. *Bildung.* Scheidet sich aus der heissgesättigten Lösung Harnsäure in ammoniakalischem Wasser, beim Stehen, als amorphes Pulver ab (MALY, J. 21); — $4\text{NH}_3 \cdot 3\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_3$. Wird aus einer ammoniakalischen, 50° warmen Lösung von Harnsäure durch Alkohol in mikroskopischen Nadeln gefällt (MALY).

Ammonium- und harnsaurer Ammoniak $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_3 = \text{C}_5\text{H}_3(\text{NH}_2\text{O}_2 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{C}_5\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_3)$. Nadeln (HORSFORD, A. 60, 38). — $\text{Li} \cdot \text{C}_5\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_3$. Körner. 1 Thl. Salz löst sich in 11 Thln. Wasser von 20°; in 115,8 Thln. bei 39° und in 39 Thln. kochenden Wassers (HORSFORD, A. 122, 241). — Ein neutrales Salz existirt nicht (SCHILLING). — $\text{Na}_2 \cdot \text{C}_5\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_3$.

Warzen (B.). Löst sich in 62 Thln. Wasser, dabei aber zum Theil in saures Salz zerlegend (A., B.); — $\text{Na} \cdot \text{C}_5\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_3 + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ (bei 100°). *Bildung.* Beim Kochen von Harnsäure mit Soda, Borax, Natriumphosphat oder Natriumacetat; aus dem neutralen Salze mit CO_2 , Ammoniumsalzpulver. 1 Thl. löst sich in 1100—1200 Thln. Wasser von 15°; in 123—125 Thln. kochenden Wassers. Als Harnsediment erscheint das Salz in amorphen Körnern. — Aus der heissgesättigten, wässrigen Lösung des Salzes fällt auf Zusatz von Na_2HPO_4 , NaCl ... ein Salz $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_3 + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ in Kugeln aus, welches bei 130° noch $\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ zurückhält (BAUMGARTEN, A. 106).

Kaliumsalz $\text{K} \cdot \text{C}_5\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_3$. Kleine Nadeln (B.). Löst sich in 36 Thln. Wasser von 16° (B.). *Bildung* von saurem Salz (A., B.). Reagirt stark alkalisch; — $\text{K} \cdot \text{C}_5\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_3$. Amorphe Körner. Löslich in 700—800 Thln. Wasser von 20°; in 70—80 Thln. siedenden Wassers.

B. Findet sich häufig als Harnsediment (in amorphen Körnern) bei fieberhaften Krankheiten.

In geringerer Menge treten das saure Ammoniak- und das saure Natriumsalz als Harnsedimente auf. — $\text{Mg}(\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_3)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$. *Bildung.* Beim Versetzen einer heissen Lösung des Kaliumsalzes mit MgSO_4 (B.). — Kleine Nadeln. 1 Thl. löst sich in 3500—4000 Thln. Wasser von 20°; in 150—170 Thln. siedenden Wassers. — Ein neutrales Magnesiumsalz existirt nicht (A., B.). — $\text{Ca} \cdot \text{C}_5\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_3$. Amorphe Körner. 1 Thl. löst sich in 1500 Thln. kaltem und in 100 Thln. kochendem Wasser. Reagirt alkalisch (A., B.); — $\text{Ca} \cdot \text{C}_5\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ (bei 100°).

Strontiumsalz $\text{Sr} \cdot \text{C}_5\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$. Warzenförmig vereinigte Nadeln (B.). Löslich in 603 Thln. kaltem und in 276 Thln. kochendem Wasser (A., B.). — $\text{Sr} \cdot \text{C}_5\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$. Mikroskopische Nadeln. Zieht leicht CO_2 an.

Baryumsalz $\text{Ba} \cdot \text{C}_5\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$ (bei 100°). Amorphes Pulver (B.). — $\text{Ba} \cdot \text{C}_5\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$ (bei 100°). Amorphes Pulver. Reagirt stark alkalisch. Löslich in 7900 Thln. kaltem und in 2700 Thln. kochendem Wasser (A., B.); — $\text{Ba} \cdot \text{C}_5\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ (bei 100°). Amorphes Pulver, löslich in Wasser.

Plumbumsalz $\text{Pb} \cdot \text{C}_5\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_3$ (bei 100°). Beim Hineintröpfeln einer verdünnten Lösung von Kaliumurat in eine verdünnte, siedende Lösung von Bleinitrat entsteht zuerst ein Niederschlag und dann ein weißer, amorpher Niederschlag des in Wasser unlöslichen Bleisalzes (A., B.); — $\text{Pb}(\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_3)_2$ (bei 100°). Niederschlag, unlöslich in Wasser (B.). — $\text{Pb}_2\text{N}_2\text{O}_3 + \text{Cu}(\text{OH})_2 + 4\text{H}_2\text{O}$. Grüner Niederschlag (B.).

Methylharnsäure $\text{C}_7\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_7\text{H}_7(\text{CH}_3)\text{N}_4\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$. *Bildung.* Beim Erhitzen von basisch-harnsaurem Blei (erhalten durch Fällen von Bleinitrat mit einer verdünnten Lösung von 1 Mol. Harnsäure in 2 $\frac{1}{2}$ Mol. Kali) mit Jodmethyl und Aether auf 165° (HILL, Am. 2, 305). — Kleine, schiefe Prismen (aus Wasser). Bräunt sich bei Erhitzen und zersetzt sich beim Schmelzen. Löslich in 195,2 Thln. kochendem und in 1885,3 Thln. kaltem Wasser von 20°. Leicht löslich in Vitriolöl, kaum löslich in Alkohol, unlöslich in Aether.

Beim Erhitzen mit conc. Salzsäure im Rohr auf 170° in CO_2 , NH_3 , Glycin und Methylamin. $\text{C}_7\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_3 + 5\text{H}_2\text{O} = 3\text{CO}_2 + \text{NH}_3 + 2\text{NH}_2(\text{CH}_3) + \text{C}_7\text{H}_7\text{NO}_2$. — Zweibasische Säure.

Reagirt schwach sauer, zersetzt Carbonate in der Hitze. Wird aus der Lösung nicht gefällt durch CO_2 . Liefert bei der Oxydation mit Salpetersäure oder mit KMnO_4 und HCl dieselben Produkte wie Methylharnsäure; gleichzeitig wird Methylharnstoff gebildet (Die Methylgruppen sind daher in 2 verschiedene Harnstoffreste vertheilt).

Einwirkung von KClO_3 und HCl wird zugleich eine kleine Menge eines Körpers O_2 gebildet, der in grossen Prismen krystallisirt, bei etwa 160° schmilzt und sich in kaltem, leicht in heissem Wasser löst. Er verhält sich wie eine Säure und zersetzt sich beim Erwärmen mit Alkalien in CO_2 , NH_3 , Methylamin und eine Säure. — $\text{Na}_2 \cdot \text{C}_7\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$; — $\text{Na}_2 \cdot \text{C}_7\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_3 + 4\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$. Nadeln. — $\text{K} \cdot \text{C}_7\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_3 + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$; — $\text{K} \cdot \text{C}_7\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$. Feine, seidenglanzende Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol.

Das trockne Salz absorbirt an der Luft CO_2 . — $\text{Ba} \cdot \text{C}_7\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$; — $\text{Ba} \cdot \text{C}_7\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$. Platte Prismen, schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heissem.

Ethylharnsäure $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_3 + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O} = \text{C}_9\text{H}_{11}(\text{CH}_3)\text{N}_4\text{O}_3 + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ (bei 100°). *Bildung.*

Aus saurem harnsaurem Blei, Jodmethyl und Aether bei 150—160° (HILL, B. 1857, 10).

— Kleine, dünne Prismen (aus Wasser). Schmilzt oberhalb 300° unter Zersetzung. Löslich in kaltem Wasser und Alkohol, löslich in 250 Thln. siedenden Wassers. Löslich in Natronlauge und conc. Schwefelsäure. Giebt die Murexidreaktion. Zersetzt sich beim Erhitzen mit conc. Salzsäure, auf 170°, in CO_2 , NH_3 , Methylamin und Glycin.

Wird von KMnO_4 zu Methylallantoin oxydirt. Mit Salpetersäure entsteht zunächst Methylalloxan und dann Methylparabansäure.

Die Salze (HILL, B. 9, 1090) sind meist in Wasser leicht löslich. — $\text{Na.C}_6\text{H}_5\text{N}_4\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$; — $\text{Na}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$. — $\text{K.C}_6\text{H}_5\text{N}_4\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$; — $\text{K}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$. — $\text{Ca}(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_4\text{O}_3)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$; — $\text{Ba}(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_4\text{O}_3)_2 + 4\text{H}_2\text{O}$; — $\text{Ba.C}_6\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_3 + 3\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$.

Aethyläther (DRYGIN, J. 1864, 629). **Triäthylharnsäure** $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_3 = \text{C}_5\text{H}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}_4\text{O}_3$. *Bildung.* Entsteht, neben Diäthylharnsäure, beim Erhitzen von neutralem harnsaurem Blei mit $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ auf $100-120^\circ$. In kaltem Aetheralkohol löst sich nur die Triäthylharnsäure. — Kleine Nadeln. Sublimirt sehr leicht. Löslich in Aether, Alkohol und in heißem Wasser. Leicht löslich in kalter, verdünnter Kalilauge.

Diäthylharnsäure $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_3 = \text{C}_5\text{H}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}_4\text{O}_3$. *Bildung.* Siehe Triäthylharnsäure. — Kurze Nadeln (aus heißem Wasser). Löslich in Wasser und Alkohol, nicht in Aether. Sublimirt schwerer als Triäthylharnsäure. Leicht löslich in verd. Natronlauge und daraus durch HCl in amorphen Flocken fällbar.

Isodiäthylharnsäure. *Bildung.* Beim Erwärmen von Triäthylharnsäure mit Salzsäure. — Rhombische Tafeln. Wird durch HCl nicht verändert. Fällt aus der Lösung in Kali, auf Zusatz von Säure, krystallinisch aus.

Derivate der Harnsäure. Die Harnsäure kann als ein Diureid aufgefasst werden, und ihre Derivate stellen sich dann als Ureide oder Diureide dar, d. h. sie resultiren durch Vertretung von Wasserstoff in 1 oder 2 Mol. Harnstoff. Diejenige Harnsäurederivate, deren Constitution aufgeklärt ist, sind beim Harnstoff abgehandelt worden. Es folgen hier nur noch Harnsäurederivate von unbekannter Constitution.

Isoharnsäure $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_3$. *Bildung.* Beim Kochen von 1 Thl. Cyanamid mit 2 Thln. Alloxantin, in wässriger Lösung. $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_7 + \text{CN.NH}_2 = \text{C}_5\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_3 + \text{C}_4\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_4$ (Alloxan. (MULDER, B. 6, 1236). — Pulver, fast unlöslich in Wasser. Leichter oxydirbar als Harnsäure (wird schon beim Kochen mit Jod und Wasser oxydirt) (MULDER, B. 7, 1633). — Isoharnsäure, in K_2CO_3 gelöst, reducirt schon bei gewöhnlicher Temperatur Silberlösung.

Pseudoharnsäure $\text{C}_5\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_4$. *Bildung.* Das Kaliumsalz entsteht beim Kochen von Uramil mit einer conc. Lösung von Kaliumcyanat. $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_3 + \text{CNOK} = \text{C}_5\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_4\text{K}$ (BAEYER, A. 127, 3). — Beim Erhitzen von Uramil mit Harnstoff auf 180° entsteht pseudoharnsaurer Ammoniak. $\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_3\text{O}_3 + \text{CH}_4\text{N}_2\text{O} = \text{C}_5\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_4\text{NH}_4$ (GRIMAUX, B. 31, 535). — Die freie Säure wird aus einer heißen Lösung der Salze durch HCl als weißes, aus kleinen Prismen bestehendes, Pulver gefällt. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkalien. Wird von Brom oder Salpetersäure oxydirt und liefert dabei Alloxan und Harnstoff. Beim Kochen mit Bleisuperoxyd und Wasser entsteht kein Allantoin, sondern es werden CO_2 , Oxalsäure, Oxalursäure und Harnstoff gebildet (B.). — Beim Erhitzen mit Vitriolöl auf 100° entstehen CO_2 , NH_3 und Xanthin (G.). — Einbasische Säure.

Salze: BAEYER. Die Salze sind meist wenig löslich in Wasser. — $\text{NH}_4\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_4\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$. Blättchen und Nadeln. — $\text{Na.C}_5\text{H}_5\text{N}_4\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$. Prismen. Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser, sehr leicht in Natronlauge. — $\text{K.A} + \text{H}_2\text{O}$. Blättchen. Leicht löslich in Kalilauge und daraus durch CO_2 oder Essigsäure fällbar. — $\text{BaA}_2 + 5\text{H}_2\text{O}$. Nadeln. In Wasser weniger löslich als die Alkalisalze. — Das Silbersalz ist ein weißer Niederschlag, der sich bald schwärzt.

Uroxansäure $\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_6$. *Bildung.* Bei sechsmonatlichem Stehen einer Lösung von Harnsäure in Kalilauge an der Luft, unter Abschlufs von CO_2 . $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_3 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{O} = \text{C}_5\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_6$ (STAEDELER, A. 78, 286; STRECKER, A. 155, 177). — *Darstellung.* Man löst 100 g Harnsäure in 2400 ccm Wasser und 620 g Kalilauge (spec. Gew. = 1,34), läßt etwa 5 Monate lang stehen und giebt dann Essigsäure und etwas Alkohol hinzu, wodurch unoxsaurer Kalium gefällt wird (MULDER, B. 8, 1291; vgl. B. 6, 1010). — Kurze Prismen oder Tetraeder. Wenig löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol. Starke Salpetersäure wirkt nur in der Wärme ein. — Zerfällt beim Kochen mit Wasser glatt in CO_2 , Harnstoff und Allantursäure. — Zweibasische Säure.

$\text{K}_2\text{C}_5\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_6 + 3\text{H}_2\text{O}$. Feine Blättchen oder vierseitige Tafeln. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser, sehr reichlich in heißem, unlöslich in Alkohol. — $\text{Ca.C}_5\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_6 + 4\text{H}_2\text{O}$. Krystallinischer Niederschlag (STRECKER). — $\text{Ba.C}_5\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_6 + 5\text{H}_2\text{O}$. Krystallpulver, löslich in kochendem Wasser (STR.). — $\text{Pb.C}_5\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_6 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Schuppiger Niederschlag, unlöslich in Wasser (STD.). — $\text{Ag}_2\text{C}_5\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_6$. Flockiger Niederschlag, wird beim Trocknen krystallinisch.

Oxonsäure $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_4 = \text{CO} \begin{matrix} \diagup \text{NH.C(OH).CO} \\ \diagdown \text{NH.C(OH).NH} \end{matrix}$ (?). *Bildung.* Bei der Oxydation einer

Lösung von Harnsäure in Kalilauge an der Luft. $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_3 + \text{O} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{C}_4\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_4 + \text{CO}_2 + \text{NH}_3$ (MEDICUS, A. 175, 230 und B. 10, 546). — *Darstellung.* Die kalische Harnsäurelösung bleibt so lange (durch ein Kalirohr vor der atmosphärischen Kohlensäure geschützt) an der Luft stehen — etwa 6 Monate lang — bis aus derselben durch HCl keine Harnsäure mehr

gefällt wird. Dann verdunstet man zur Krystallisation und reinigt das zuerst sich ausscheidende Kalisalz durch Umkrystallisiren aus möglichst wenig siedendem Wasser. — Die freie Säure existirt nicht. Schon beim Versetzen des Kaliumsalzes mit überschüssiger Essigsäure tritt Zersetzung in CO_2 , NH_3 und Glyoxylharnstoff ein. $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{NH}_3 + \text{C}_2\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_3$. — Zweibasische Säure. — $\text{NH}_4\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$. Mikroskopische Nadeln. — $\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_4 + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$? — $\text{K}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_4 + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Nadeln; ziemlich löslich in kochendem Wasser; — $\text{K}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_4$. Feine Nadeln. — $\text{BaC}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_4 + x\text{H}_2\text{O}$. Mikroskopische Nadeln.

Mykomelinsäure $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_4 + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. *Bildung.* Bei gelindem Erwärmen von Alloxan mit wässrigem Ammoniak scheidet sich mykomelinsäures Ammoniak ab (LIEBIG, WÖHLER, J. 26, 314). Bei längerem Kochen von Azulminsäure mit Wasser und etwas Ammoniak. $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_4 + \text{NH}_3$ (EMMERLING, JACOBSEN, B. 4, 951). — Beim Erhitzen von Harnsäure mit Wasser auf 180° (WÖHLER, J. 103, 115; HLASIWETZ, J. 103, 211). — Gallertartiger Niederschlag, schwer löslich in kaltem Wasser, leicht und mit gelber Farbe in heissem Wasser. Leicht löslich in Alkalien; löslich in Soda, HCl und Vitriolöl. Die wässrige Lösung fluorescirt grünlich-blau. Hält bei 120° noch $1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ (F., J.) — $\text{AgC}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_4$. Gelber, schleimiger Niederschlag L., W..

Purpursäure $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_4$. Nicht in freiem Zustande bekannt. Das saure Ammoniak-salz (Murexid) entsteht beim Versetzen eines Gemenges von Alloxan und Alloxantin mit Ammoniak, oder besser mit kohlensaurem Ammoniak; beim Erhitzen von Alloxantin im Ammoniakgas auf 100° $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_4 + 2\text{NH}_3 = \text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_4 \cdot \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ (GMELIN — s. dessen Handbuch 5, 326). Beim Kochen von Uramil mit Quecksilberoxyd. $2\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_4 = \text{O} = \text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_4 \cdot \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ (LIEBIG, WÖHLER, J. 26, 319; FRITZSCHE, J. 32, 316; BEILSTEIN, J. 107, 176). *Darstellung* von Murexid. Eine heisse Lösung von 4 Thln. Alloxantin und 7 Thln. Alloxan ($\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$ in 240 Thln. Wasser wird mit 80 Thln. einer kalt-gesättigten Lösung von Ammoniumcarbonat versetzt (GREGORY, J. 33, 334). — Man kocht 4 Thle. Uramil mit 3 Thln. Quecksilberoxyd, genügend Wasser und etwas Ammoniak B..

Versetzt man ein purpursäures Salz mit einer Mineralsäure, so tritt sofort Zerlegung der in Freiheit gesetzten Purpursäure in Uramil und Alloxan ein. $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_4 + \text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_4$. Die Purpursäure bildet vorzugsweise saure Salze.

$\text{NH}_4\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$. (Murexid). Kurze, vierseitige Prismen, im durchfallenden Lichte granatroth, im auffallenden glänzend metallgrün, den Flügeldecken der Goldkafer ähnlich. Schwer löslich mit Purpurfarbe in kaltem Wasser. (Wurde früher in der Kattundruckerei benutzt.) Unlöslich in Alkohol. — $\text{NaC}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_4$ (bei 100°). *Darstellung.* Durch Kochen von Murexid mit NaNO_2 (B.). — Roth; schwer löslich in Wasser. $\text{KC}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_4$. Braunrothe, mikroskopische Krystalle. Löst sich in kalter Kalilauge mit blauer Farbe, wahrscheinlich unter Bildung von $\text{K}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_4$ F..

$\text{CaC}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_4$ (?). Dunkelgrüner, krystallinischer Niederschlag B.. — $\text{BaC}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$. Dunkelgrüner Niederschlag, sehr schwer löslich in Wasser F.. — Eine Murexidlösung giebt mit Bleizucker einen rothen, mit Sublimat einen blassrothen Niederschlag. — $\text{AgC}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_4 + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Wird durch Fälln. von Murexid mit einer durch HNO_3 angesäuerten Silberlösung als hellpurpurrothes Pulver erhalten (F.).

Tetramethylmurexid (Muroxoin). — s. Caffen.

Stryphninsäure $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_4$. *Bildung.* Beim Versetzen von Harnsäure mit Alkalinitrit und Schwefelsäure und Erhitzen entstehen Alloxan, Alloxantin und dann Parabansäure. Fügt man aber zu dem Gemisch von Harnsäure und KNO_2 Essigsäure und verdampft, so krystallisirt stryphninsäures Kalium aus. $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_4 + \text{HNO}_2 = \text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_4 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (GIBBS, B. 2, 341). In der Mutterlauge bleiben Allantoin und Oxalsäure. — Die freie Säure bildet kleine, blassgelbe, körnige Krystalle. Löslich in heissem Wasser, fast gar nicht in kaltem. Natriumamalgam, sowie Zink und Salzsäure, führen die Säure in carmoisinrothe Krystalle über (Amidostryphninsäure?). Einbasische Säure. — Die Säure und ihre meist löslichen Salze schmecken adstringirend bitter. Die Salze bilden feine, blassgelbe Nadeln. Sie lösen sich in heissem Wasser, aber fast gar nicht in kaltem.

$\text{NaA} + \text{H}_2\text{O}$ bei 100° . — $\text{KA} + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ über Schwefelsäure. — $\text{MgA}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$. — $\text{CaA}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. — $\text{SrA}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$. — $\text{BaA}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. — PbA_2 . Unlösliches, körnig-krystallinisches Pulver; — $\text{PbA}_2 \cdot \text{PbO} + 3\text{H}_2\text{O}$.

Urinilsäure $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_4$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Harnsäure (SOKOLOW, Z. 1869, 78). — *Darstellung.* 100 g Harnsäure werden mit 500 ccm Wasser übergossen und durch die auf 30° erhitzte Flüssigkeit salpetrige Säure geleitet, bis fast alle Harnsäure gelöst ist. Man filtrirt, verdampft das Filtrat im Wasserbade auf die Hälfte, filtrirt abermals und verdunstet zur Trockne. Den Rückstand behandelt man mit Wasser, wobei Urinilsäure zurück bleibt.

Krystallpulver oder kurze, dicke Prismen (aus Wasser). Unlöslich in kaltem Vitriolöl. Dreibasische Säure. Die Alkalisalze krystallisiren gut, lösen sich sehr leicht in Wasser, nicht in Alkohol. Die Salze der Erden bilden krystallinische, in Wasser und Essigsäure

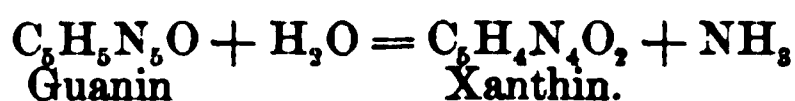
unlösliche Niederschläge. — $K_2 \cdot C_8H_5N_7O_6$. Große Prismen. — $Ca_2(C_8H_4N_7O_6)_2$. — $Sr_2(C_8H_4N_7O_6)_2$. — $Ba_2(C_8H_4N_7O_6)_2$. — $Cd \cdot C_8H_5N_7O_6 + 3H_2O$. — $Cu \cdot C_8H_5N_7O_6 + 4H_2O$. Kurze, feine, gelbrothe Nadeln. (Charakteristisch.) — $Ag_2 \cdot C_8H_5N_7O_6$. Pulvriger Niederschlag; — $Ag_2 \cdot C_8H_4N_7O_6$. Gelatinöser Niederschlag.

Sarkosinharnsäure $C_8H_8N_6O_4 + 2H_2O$. *Bildung*. Beim Zusammenschmelzen von Sarkosin mit Harnsäure. $C_8H_7NO_2 + C_8H_4N_4O_8 = C_8H_8N_6O_4 + H_2O$ (BAUMANN, B. 7, 1152). — Prismatische Krystalle. Etwas schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem.

Guanin, Xanthin, Sarkin. Xanthin und Sarkin unterscheiden sich von der Harnsäure nur durch einen Mindergehalt an Sauerstoff:



Durch direkte Sauerstoffentziehung — vermittelt Natriumamalgam — kann die Harnsäure in Xanthin und Sarkin übergeführt werden. Das Guanin ist als ein Amid des Xanthin zu betrachten:



Den 3 oben genannten Körpern kommt augenscheinlich eine ähnliche Constitution zu wie der Harnsäure.

Guanin $C_8H_5N_5O$. *Vorkommen*. Im Guano (UNGER, A. 59, 58); in den Exkrementen der Kreuzspinne (GORUP, WILL, A. 69, 117); in der Pankreasdrüse (SCHERER, A. 112, 277); in den Schuppen des Weißfisches (BARRESWIL, A. 122, 128); bei der Guaningicht der Schweine findet es sich als krystallinische Konkretion in der Substanz der Knorpel der Ligamente am Kniegelenk (VIRCHOW, J. 1866, 721). — *Bildung*. Entsteht, neben Xanthin, Sarkin u. s. w., bei längerem Stehen von Hefe mit Wasser bei 35° (SCHÜTZENBERGER, B. 7, 192). — *Darstellung*. Fein zerriebener Peru-Guano wird in Wasser vertheilt, nach und nach mit Kalkmilch versetzt, zum Kochen erhitzt und die braune Lösung abgeseiht. Man wiederholt diese Behandlung so lange die Flüssigkeit sich noch färbt. Der Rückstand, welcher Harnsäure und fast alles Guanin enthält, wird wiederholt mit Soda ausgekocht, so lange die Lösungen noch durch HCl gefällt werden. Die Lösungen werden mit Natriumacetat und dann mit HCl bis zur stark sauren Reaktion versetzt. Dem Niederschlage entzieht man das Guanin durch Auskochen mit mäßig verdünnter Salzsäure, zerlegt das auskrystallisirte salzsaure Guanin mit NH_3 und löst das freie Guanin in kochender, starker Salpetersäure, um alle beigemengte Harnsäure zu zerstören. Beim Erkalten krystallisirt salpetersaures Guanin (STRECKER, A. 118, 152). — NEUBAUER, KERNER, (A. 101, 318) rühren 10 Pfund Guano mit Wasser zu dünnen Brei an, geben eine dünne Kalkmilch (aus 3—4 Pfund Kalk) hinzu und erhitzen 3—4 Stunden fast zum Sieden. Die nunmehr grünliche Flüssigkeit wird colirt, der Rückstand mit ebenso viel Wasser 1—2 Stunden lang erhitzt und abermals colirt. Die erkalteten und filtrirten Auszüge werden genau mit HCl neutralisirt. Aus dem gefällten Gemenge von Guanin und Harnsäure zieht man durch Kochen mit Salzsäure das Guanin aus. Die filtrirte Lösung wird heiß mit alkoholischer Sublimatlösung versetzt und das gebildete Guanindoppelsalz nach 12 stündigem Stehen abfiltrirt und durch H_2S zersetzt.

Amorphes Pulver; unlöslich in Wasser, löslich in überschüssigem, conc. Ammoniak (Unterschied von Xanthin und Sarkin). Bleibt beim Erhitzen mit Wasser auf 250° unverändert. — Wird von Salzsäure und Kaliumchlorat zu Guanidin und Parabansäure oxydirt. $C_8H_5N_5O + O_3 + H_2O = CO_2 + CH_5N_3 + C_3H_2N_2O_3$ (STRECKER). — Mit Kaliumpermanganat entstehen CO_2 , NH_3 , Harnstoff und Oxyguanin. — Salpetrige Säure erzeugt Xanthin. Mit wässriger salpetriger Säure (Wasser und rothe Salpetersäure) entwickelt Guanin genau 1 Atom Stickstoff (HEINRICH, Sachsse, *Phytochem. Untersuch.*, Lpzg 1880, S. 105). Reagirt neutral. Verbindet sich mit Basen, Säuren und besonders leicht mit Salzen.

Reaktionen auf Guanin. Beim Verdampfen von Guanin mit rauchender Salpetersäure auf dem Platinblech bleibt ein glänzend gelber Rückstand, der auf Zusatz von Natron roth wird und beim Erhitzen sich purpurroth färbt. — Die Lösung eines Guanidinsalzes giebt mit Kaliumchromat einen orangerothern, krystallinischen und mit rothem Blutlaugensalz einen rothbraunen, krystallinischen Niederschlag (Xanthin und Sarkin werden durch diese Reagenzien nicht gefällt). — Gesättigte Pikrinsäurelösung schlägt orangegelbes, seideglänzendes, in kaltem Wasser fast unlösliches Pikrat nieder (CAPRANICA, H. 4, 233).

Verbindungen mit Basen. $Na_2O \cdot C_8H_5N_5O + 6H_2O$. Blätter. Verliert oberhalb 100° alles Wasser. Wird durch CO_2 zerlegt (UNGER). — $C_8H_3N_5O \cdot Ba$ (bei 110°). Scheidet sich aus einer Lösung von Guanin in kochendem Barytwasser in nadelförmigen Prismen ab (ST.).

Verbindungen mit Säuren. $C_8H_5N_5O \cdot HCl + H_2O$. Feine Nadeln. Verliert bei

100° das Wasser und bei 200° alle Salzsäure (U.; krystallisiert auch mit $2\text{H}_2\text{O}$ (SCHERER, A. 112, 277): $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_5\text{O} \cdot 2\text{HCl}$ (U.) $\rightarrow 2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_5\text{O} \cdot \text{HCl} \cdot \text{ZnCl}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$. Krystallpulver. Leicht löslich in Salzsäure und Natronlauge, schwerer in Wasser (NEUBAUER, KERNER); $\rightarrow 4(\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_5\text{O} \cdot \text{HCl}) \cdot 3\text{CdCl}_2 + 9\text{H}_2\text{O}$. Blättchen (N., K.); $\rightarrow 2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_5\text{O} \cdot \text{HCl} \cdot \text{HgCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Niederschlag, erhalten durch Versetzen von salzsaurem Guanin mit einer heißen Lösung von Sublimat in Alkohol (N., K.). $\rightarrow \text{C}_5\text{H}_5\text{N}_5\text{O} \cdot \text{HCl} \cdot \text{PtCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$. Pomeranzengelbe Krystalle. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Soda-Lösung (U.). $\rightarrow \text{C}_5\text{H}_5\text{N}_5\text{O} \cdot \text{HBr} + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Prismatische Nadeln. Schmilzt gegen 180° (KERNER, A. 103, 268). $\rightarrow \text{C}_5\text{H}_5\text{N}_5\text{O} \cdot \text{HJ} + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Nadeln (KERNER). $\rightarrow \text{C}_5\text{H}_5\text{N}_5\text{O} \cdot \text{HNO}_3 + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Entsteht beim Auflösen von Guanin in schwacher Salpetersäure. Haarförmige Krystalle (U.). $\rightarrow \text{C}_5\text{H}_5\text{N}_5\text{O} \cdot 2\text{HNO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$. Wird beim Auflösen von Guanin in Salpetersäure (spec. Gew. = 1,25) erhalten. — Kurze Prismen (U.). $\rightarrow 3(\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_5\text{O} \cdot 4\text{HNO}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$ (U.); $\rightarrow 3(\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_5\text{O} \cdot 5\text{HNO}_3 + 5\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ (U.). $\rightarrow \text{C}_5\text{H}_5\text{N}_5\text{O} \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$. Nadeln. Scheidet beim Vermischen mit Wasser freies Guanin ab (U.). — Oxalat. $3\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_5\text{O} \cdot 2\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ (UNGER, *Berz. Jahrb.* 26, 924). — Tartrat $3\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_5\text{O} \cdot 2\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$. Gelbliche Warzen (UNGER). — Guanin löst sich nicht in Ameisensäure oder Essigsäure und verbindet sich auch nicht mit diesen Säuren. Auch in Milchsäure, Citronensäure u. s. w. ist Guanin fast unlöslich (NEUBAUER, KERNER).

Verbindungen mit Salzen. $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_5\text{O} \cdot \text{HgCl}_2 + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. *Bildung.* Durch Vernetzen einer Lösung von salzsaurem Guanin in salzsäurehaltigem Wasser mit einer conc. wässrigen Lösung von Sublimat. — Krystallpulver, leicht löslich in Säuren (N., K.). $\rightarrow \text{C}_5\text{H}_5\text{N}_5\text{O} \cdot \text{AgNO}_3$. Flockiger Niederschlag. Löst sich in starker Salpetersäure beim Kochen und scheidet sich beim Erkalten fast vollständig in feinen Nadeln wieder ab (STRECKER).

Oxyguanin $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_8\text{O}_5$ (?). *Bildung.* Bei der Oxydation einer 70–80° warmen Lösung von Guanin in Kalilauge durch KMnO_4 (KERNER, A. 103, 251). — Gelatinöser Niederschlag, unlöslich in Wasser Alkohol und verdünnten Mineralsäuren. Leicht löslich in Alkalien und daraus durch Säuren, selbst durch CO_2 , vollständig fällbar. $\rightarrow \text{Ag} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_8\text{O}_5$ oder $\text{Ag}_2 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_8\text{O}_{10}$. Fällt beim Versetzen einer ammoniakalischen Guaninlösung mit AgNO_3 gallertartig aus.

Xanthin $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_2$. *Vorkommen.* In einigen seltenen Harnsteinen (MARCET; LIEBIG, WÖHLER, A. 26, 340). Im Harn des Menschen (1000 Pfund Harn liefern 1 g Xanthin). Mehr Xanthin tritt im Harn auf beim Gebrauche von Schwefelbädern (DÜRR, A. 134, 45). — In der Milz, Pankreasdrüse, dem Harn und der Leber des Ochsen; in der Thymusdrüse des Kalbes; im Muskelfleische des Pferdes, des Ochsen und der Fische (SCHERER, A. 112, 257). Im Guano (?) (STRECKER, A. 118, 152), im Guano von der Insel Jarvis (PHIPSON, J. 1863, 534). — *Bildung.* Beim Behandeln von Guanin mit salpetriger Säure. Hierbei entsteht gleichzeitig eine Nitroverbindung, welche beim Behandeln mit Ammoniak und Eisenvitriol ebenfalls in Xanthin übergeht (STRECKER, A. 108, 141; 118, 166). Bei der Reduktion von Harnsäure mit Natriumamalgam (RHEINECK, A. 131, 121). — *Darstellung.* Aus Guanin. Die Lösung des Guanins in starker Salpetersäure wird so lange kochend mit KNO_2 versetzt, als noch starke Entwicklung rother Dämpfe eintritt. Dann vermischt man die Lösung mit viel Wasser, filtrirt den ausgefallten, gelben Körper ab und löst ihn, nach dem Waschen mit NH_3 , in kochendem Ammoniak. Die Lösung wird so lange mit FeSO_4 versetzt, bis schwarzes Eisenoxyduloxyd ausfällt, dann filtrirt man die (immer noch ammoniakalische) Lösung ab und verdunstet sie zur Trockne. Aus dem Rückstande entfernt man das Ammoniumsulfat durch kaltes Wasser und löst den Rest in kochendem Ammoniak. Beim Verdunsten, im Wasserbade, hinterbleibt Xanthinammoniak. Man zerlegt dasselbe durch Essigsäure (STRECKER). Aus Fleisch — siehe Sarkin.

Pulver, aus mikroskopischen Kugeln bestehend. Hinterbleibt beim Verdunsten der kaltgesättigten, wässrigen Lösung in Schuppen oder als eine sich abblatternde Haut. — 1 Thl. löst sich in 14000 Thln. kaltem Wasser (STAEDELER, A. 111, 35), in 1156 Thln. kochendem Wasser (SCHERER). Das aus einer ammoniakalischen Lösung durch Essigsäure gefällte Xanthin ist etwas leichter löslich in Wasser (STRECKER; SCHERER). Löslich in 14151–14583 Thln. Wasser von 10°, in 1336–1498 Thln. Wasser von 100° (ALMÉN, J. 1862, 534). Unlöslich in Alkohol. Sehr leicht löslich in Kalilauge und daraus durch Säuren, sogar durch CO_2 , fällbar, aber nicht durch Salmiak. In NH_3 leichter löslich als Harnsäure. Löst sich in conc. Schwefelsäure, wird aber daraus nicht durch Wasser gefällt. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen, unter Abgabe von CO_2 , NH_3 , HCN und Cyan. Sehr schwache Base. — Verbindet sich mit Mineralsäuren, aber nicht mit Essigsäure.

Reaktionen auf Xanthin. Trägt man in ein Gemisch von Chlorkalk und Natronlauge, das sich in einem Uhrglase befindet, etwas Xanthin ein, so bildet sich um das Xanthin ein dunkelgrüner, bald ins Braune übergehender Hof, der schliesslich wieder verschwindet. — Xanthin mit mäßig concentrirter Salpetersäure abgedampft, hinterlässt einen gelben Rückstand, der auf Zusatz von Kali (aber nicht von Ammoniak) gelbroth

wird und sich beim Erwärmen violettroth färbt (STRECKER, A. 108, 146). — Die wässrige Xanthinlösung giebt, selbst in großer Verdünnung, mit HgCl_2 einen weissen Niederschlag (DÜRR). — Eine ammoniakalische Xanthinlösung giebt mit AgNO_3 einen gelatinösen Niederschlag. — Kupferacetat erzeugt in schwach alkalischer Lösung, in der Siedehitze, einen hellgrünen Niederschlag.

Salze: STRECKER, A. 108, 146. — $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_2 \cdot \text{HCl}$. Warzige Krystallmassen. Giebt mit PtCl_4 keinen Niederschlag, verbindet sich aber mit Platinchlorid. — $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$. Krystallschuppen. Verliert beim Waschen mit Wasser alle Schwefelsäure. — $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_2 \cdot \text{Ba}(\text{OH})_2$. Beim Kochen von Xanthin mit Barytwasser löst sich nur wenig Xanthin. Es bildet sich hierbei das schwer lösliche Barytsalz. — $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_2 \cdot \text{Ag}_2\text{O}$. Gelatinöser Niederschlag, erhalten durch Fällen einer ammoniakalischen Xanthinlösung mit AgNO_3 . — Eine Lösung von Xanthin in verdünnter Salpetersäure giebt mit AgNO_3 einen flockigen Niederschlag ($\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_2 \cdot \text{AgNO}_3$?). Bei Gegenwart von viel Salpetersäure entsteht der Niederschlag erst nach mehreren Tagen. Er zersetzt sich beim Waschen mit Wasser, indem hierbei schliesslich alle Salpetersäure austritt.

Pseudoxanthin $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_2$. *Bildung*. Entsteht, neben Glycin und Hydurilsäure, beim Erhitzen von 1 Thle. Harnsäure mit 2 Thln. Vitriolöl auf 110–130° (SCHULTZEN, FILEHNE, B. 1, 150). Das Reaktionsprodukt wird in viel Wasser eingetragen und nach 24 Stunden filtrirt. Den Niederschlag kocht man mit Wasser aus, verdampft die Lösung und behandelt den Rückstand, zur Entfernung der Hydurilsäure, mit NH_3 . Pseudoxanthin bleibt ungelöst und wird durch wiederholtes Lösen in Kali und partielles Fällen mit HCl gereinigt. — Pulver, wenig löslich in Wasser, Salzsäure und Ammoniak, leicht in Kali und daraus durch Säuren in Flocken fällbar. Die wässrige Lösung reagirt sauer. Hinterlässt beim Abdampfen mit Salpetersäure einen citronengelben Fleck, der beim Erwärmen mit Kali oder Natron sich orangeroth färbt. — Liefert mit Salzsäure und Salpetersäure keine krystallisirten Verbindungen.

Sarkin (Hypoxanthin) $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_4\text{O}$. *Vorkommen*. Im Fleisch des Pferdes, Ochsen und Hasen (1000 Thle. Ochsenfleisch enthalten 0,222 Thle. Sarkin — STRECKER, A. 108, 137); in der Milz und im Herzmuskel des Menschen, in der Ochsenmilz (SCHERER, J. 1850, 571). Normal im menschlichen Knochenmark, verschiedenen drüsigen Organen und im Leichenblut (nicht im Aderlassblut); im Leichenblut der Hunde (SALOMON, H. 2, 94). Im leukämischen Blute (aber nicht im leukämischen Harn) (SCHERER, Fr. 1, 506).

Bildung. Bei längerem Stehen von Hefe mit Wasser (daneben entstehen Guanin, Xanthin u. s. w.) (SCHÜTZENBERGER, J. 1874, 952) und bei der Zersetzung von Nuclein aus Hefe (KOSSEL, H. 3, 291). — Bei der Pankreasverdauung des Blutfibrins und auch bei beginnender Fäulniss des Fibrins (SALOMON, H. 2, 90); wahrscheinlich in Folge eines Nucleingehaltes im Fibrin (KOSSEL, H. 5, 156). Coagulirtes und also nucleinfreies Fibrin liefert kein Sarkin (CHITTENDEN, J. Th. 1879, 61). — Bei der Reduktion von Harnsäure durch sehr natriumarmes Natriumamalgam (RHEINECK, A. 131, 121). Bei der Oxydation von Carnin $\text{C}_7\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_3$ durch Chlorwasser oder Salpetersäure (WEIDEL, A. 158, 362). — *Darstellung*: Aus Fleisch (resp. Fleischextrakt). Man löst Fleischextrakt in Wasser und fällt mit nicht überschüssigem Bleiessig. Das Filtrat wird durch H_2S entbleit, durch Abdampfen concentrirt, mit NH_3 versetzt und mit ammoniakalischer Silberlösung gefällt. Den Niederschlag wäscht man mit ammoniakhaltigem Wasser und löst ihn in der geringsten Menge kochender Salpetersäure (spec. Gew. = 1,1). Beim Erkalten und nach einigem Stehen krystallisirt Sarkinsilbernitrat aus; im Filtrat wird durch Zusatz von NH_3 Xanthinsilberoxyd gefällt. Das Sarkindoppelsalz behandelt man mit ammoniakalischer Silberlösung (um ihm die Salpetersäure zu entziehen) und zerlegt es schliesslich mit H_2S . Ausbeute: 0,6 % vom Gewichte des Fleischextrakts (NEUBAUER, Fr. 6, 41). (Dies Verfahren ist auch zur quantitativen Bestimmung von Sarkin und Xanthin im Fleische u. s. w. geeignet.). — 3 Pfund gut ausgepresstes Blutfibrin werden mit 8 Litern verdünnter Salzsäure (8:1000) 24 Stunden lang in der Wärme digerirt. Ausbeute 0,141 g Sarkinsilbernitrat (KRAUSE, SALOMON, B. 13, 95)..

Mikroskopische Krystalle. Löslich in 300 Thln. kaltem und 78 Thln. kochendem Wasser, in 900 Thln. kochendem Alkohol (STRECKER). Leicht löslich in verdünnter Salzsäure, conc. Salpetersäure oder Schwefelsäure und in Alkalien. Wird aus der Lösung in Kali durch Essigsäure und CO_2 gefällt. Reagirt neutral. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen, unter Abgabe von Blausäure und Cyanursäure (?). — Wird von rauchender Salpetersäure in Xanthin, resp. eine Nitroverbindung übergeführt, welche bei der Reduktion mit Kali und Eisenvitriol in Xanthin übergeht (STRECKER, A. 108, 156). — Verbindet sich mit Säuren, Basen und Salzen. — Wird aus der salpetersauren Lösung durch Phosphor-Molybdänsäure gefällt.

Salze: STRECKER. — $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_4\text{O} \cdot \text{Ba}(\text{OH})_2$. Krystalle, erhalten durch Versetzen einer Lösung von Sarkin in verdünntem Barytwasser mit kaltgesättigtem Barytwasser. — $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_4\text{O} \cdot \text{Ag} - \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Gallertartiger Niederschlag. — $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_4\text{O} \cdot \text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$. *Darstellung*. Durch Auflösen von Sarkin in kochender conc. Salzsäure. — Krystalltafeln. — $(\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_4\text{O} \cdot \text{HCl})_2 \cdot \text{PtCl}_4$. Gelb

Krystalle. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem. — $C_5H_4N_4O.HBr$ (WEIDEL). — $C_5H_4N_4O.HNO_3$ (bei 100°) (W.). Große Krystalle, die auf Zusatz von Wasser sofort undurchsichtig werden (weil sie Salpetersäure verlieren?). — Das in Nadeln krystallisirende Sulfat wird durch Wasser größtentheils zersetzt. — $C_5H_4N_4O.AgNO_3$ (Charakteristisch). Flockiger Niederschlag; krystallisirt aus kochender Salpetersäure in kleinen Schuppen. 1 Thl. löst sich in 4960 Thln. kalter Salpetersäure (spec. Gew. = 1,1); bei Gegenwart von Silbernitrat ist die Löslichkeit eine noch geringere (NEUBAUER). — Geht beim Behandeln mit NH_3 in die Verbindung $C_5H_4N_4O.Ag_2$ über.

F. Stickstoffhaltige Thierstoffe: Säuren und Basen.

I. Säuren.

Equinsäure? — *Vorkommen.* In der Stutenmilch, an eine flüchtige Base gebunden (DUVAL, B. 9, 442). — Kleine Nadeln.

Hydrotinsäure $C_8H_9NO_7$. *Vorkommen.* Im Schweiß (FAVRE, J. 1852, 705). Ist in dem in Alkohol löslichen Antheile des Schweißes enthalten. — Syrupartig, löslich in absolutem Alkohol. Die Salze sind fast alle löslich. — $Ag.C_8H_9NO_7$. Sehr wenig löslich in absolutem Alkohol.

Inosinsäure $C_{10}H_{13}N_4O_{11}$. *Vorkommen.* Im Muskelfleisch (LIEBIG, A. 62, 317). Hühnerfleisch hält 0,11% Inosinsäure. Das Fleisch von Tauben, Rochen und vom Kabeljau hält keine Inosinsäure (GREGORY, A. 64, 106). Im Menschenfleisch fand SCHLOSSBERGER (A. 66, 82) keine Inosinsäure. — Im Fleische der Hornfische und zuweilen in den Häringen (LIMPRICHT, A. 133, 301). — *Darstellung.* Das Filtrat von der Kreatindarstellung aus Fleisch wird mit Alkohol bis zur milchigen Trübung versetzt. Den nach einigen Tagen gebildeten Niederschlag löst man in siedendem Wasser und versetzt die Lösung mit $BaCl_2$. Beim Erkalten krystallisirt reines inosinsaures Baryum (LIEBIG). — Die freie Säure hinterbleibt beim Verdunsten ihrer wässrigen Lösung als ein dicker Syrup, der mit Alkohol in Berührung pulverig wird. Kaum löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. Leicht löslich in Wasser; wird daraus durch Alkohol in Flocken gefällt. — $K_2.C_{10}H_{13}N_4O_{11} + 7H_2O$. Vierseitige, lange Prismen. Unlöslich in Alkohol (LIEBIG). — $Ba.C_{10}H_{13}N_4O_{11} + 6H_2O$. Längliche, vierseitige Blättchen. 1000 Thle. Wasser von 16° lösen 2,5 Thle. Salz, leichter löslich in heißem Wasser, unlöslich in Alkohol (LIEBIG). Eine bei 70° bereitete wässrige Lösung scheidet beim Kochen einen Theil des Salzes harzartig aus. — Dem Salze aus Häringen giebt LIMPRICHT die Formel: $Ba.C_{13}H_{17}N_5O_{14}$ und jenem aus Hornfischen: $Ba.C_{10}H_{14}N_4O_{11}$ (bei 110°). — Das Kupfersalz ist ein unlösliches, hellblaues, amorphes Pulver.

Kryptophansäure $C_7H_7NO_5$. *Vorkommen.* Im menschlichen Harn (THUDICHUM, Z. 1870, 378). — *Darstellung.* Der mit Kalkmilch alkalisch gemachte Harn wird filtrirt und eingedampft, die auskrystallisirten Salze entfernt und die Mutterlauge mit dem 4fachen Vol. Alkohol (von 95°) gefällt. Den Niederschlag löst man in Wasser, fällt mit überschüssigem Bleizucker und giebt zum Filtrat Alkohol, wodurch kryptophansaures Blei gefällt wird. — Amorph, gummiartig. In jedem Verhältniss in Wasser löslich, weniger in Alkohol. — $Pb.C_7H_7NO_5$. Wird aus der wässrigen Lösung durch Alkohol gefällt. Bei anhaltendem Waschen mit Wasser geht es in das Salz $4Pb.C_7H_7NO + PbO$ über. — $2Cu.C_7H_7NO_5 + C_7H_7O$. *Bildung.* Durch Fällern des Calciumsalzes mit Kupferacetat und Alkohol. — Grünblauer, flockiger Niederschlag.

Lanugininsäure $C_{19}H_{30}N_5O_{10}$ (?). *Bildung.* Beim Kochen von Wolle mit concentrirtem Barytwasser (CHAMPION, J. 1871, 857). — $Ba.C_{19}H_{30}N_5O_{10}$. — PbA_2 .

Lithursäure $C_{11}H_{13}NO_9$ (?). *Vorkommen.* Als Magnesiumsalz in den Harnsteinen einiger Ochsen (ROSTER, A. 165, 104). — Feine, seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: $204,5-205^\circ$. Ziemlich löslich in siedendem Wasser, leicht in siedendem Alkohol. — $Mg.C_{11}H_{13}NO_9$. Mikroskopische, klinorhombische Prismen. Ziemlich löslich in kochendem Wasser, sehr wenig in kaltem, unlöslich in Alkohol.

Ornithursäure (Dibenzöylornithin, Dibenzoylamidovaleriansäure?) $C_{19}H_{20}N_2O_7$ — $(NH.C_7H_7O)_2.C_4H_7CO_2H$ (?). *Bildung.* Findet sich in den Exkrementen von Hühnern, die mit Benzoesäure gefüttert werden (JAFFÉ, B. 10, 1925; 11, 406). — *Darstellung.* Die Exkremente werden mit Alkohol ausgekocht, die alkoholische Lösung verdunstet, der Rückstand mit heißem, absolutem Alkohol angesogen und die alkoholische Lösung wieder verdunstet.

Der Rückstand wird mit Wasser angerührt und mit Aether ausgeschüttelt, dann mit verd. Schwefelsäure versetzt und wieder mit Aether geschüttelt. In den Aether geht eine kleine Menge Ornithursäure über, die sich beim Concentriren der Lösung abscheidet. Den in Aether unlöslichen Rückstand löst man in wässrigem Ammoniak, kocht die Lösung mit Kalkmilch und entfärbt sie mit etwas KMnO_4 . Sie wird hierauf mit HCl angesäuert und die nach 24 Stunden abgeschiedene Ornithursäure abfiltrirt und wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt.

Sehr kleine Nadeln. Schmelzp.: 182° . Äußerst schwer löslich in heißem Wasser, fast unlöslich in Aether, leichter löslich in Essigäther, am leichtesten in heißem Alkohol. Zerfällt beim Kochen mit starker Salzsäure in Benzoylornithin und Benzoësäure und dann in Ornithin und Benzoësäure. Schwache Säure; die Salze der schweren Metalle sind unlöslich. — $\text{Ca}(\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{O}_4)_2$. Eine mit CaCl_2 versetzte Lösung von ornithursäurem Ammoniak scheidet erst beim Kochen einen krystallinischen Niederschlag ab, der sich nicht in Alkohol und nur äußerst wenig in heißem Wasser löst. — $\text{Ba}(\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{O}_4)_2$. Pulver, äußerst leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether.

Benzoylornithin $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_3 = \text{NH}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2) \cdot \text{C}_4\text{H}_7(\text{NH}_2) \cdot \text{CO}_2\text{H} (?)$. *Bildung.* Beim Kochen von Ornithursäure mit starker Salzsäure, bis Auflösung erfolgt (Jaffé, B. 11. 408). — Sehr zarte Nadeln. Schmelzp.: $225-230^\circ$. Leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol, unlöslich in Aether. Bildet mit Mineralsäuren sehr leicht lösliche Salze. Zerfällt beim Kochen mit Salzsäure in Benzoësäure und Ornithin.

Ornithin $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2 (= \text{Diamidovaleriansäure } \text{C}_4\text{H}_7(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{CO}_2\text{H} ?)$. *Bildung.* Bei mehrstündigem Kochen von Ornithursäure mit starker Salzsäure (Jaffé). $\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2 + 2\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$ (Benzoësäure). — Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol, schwerer in Aether. Reagirt stark alkalisch. Löst Ag_2O und CuO .

$2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2 \cdot 3\text{HCl}$. Sehr leicht löslich in Wasser; wird aus der wässrigen Lösung durch absoluten Alkohol in kleinen Nadeln gefällt. — $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2 \cdot \text{HCl}$. Entsteht aus dem sauren Salz durch Neutralisiren mit NH_3 und Fällern mit Alkohol und etwas Aether. — Blättchen. — $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2 \cdot \text{HNO}_3$. Breite Blättchen. — Oxalat. $3\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 (?)$. Wird aus der wässrigen Lösung durch Aetheralkohol in kleinen Nadeln und Blättchen gefällt.

Phenylmercaptursäure $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{NSO}_3$. Es sind nur Substitutionsprodukte dieser Säure bekannt.

Chlorphenylmercaptursäure $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{ClNSO}_3$. *Bildung.* Tritt im Harn von Hunden auf, die man mit Chlorbenzol $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ gefüttert hat (Jaffé, B. 12, 1096). — *Darstellung.* Wie bei Bromphenylmercaptursäure. — Blättchen (aus Wasser oder Alkohol); dünne wasserhelle, rhombische Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: $153-154^\circ$. In Wasser leichter löslich als Bromphenylmercaptursäure. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. — Liefert beim Kochen mit conc. Salzsäure den Körper $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{ClNSO}_2$, der bei $182-184^\circ$ schmilzt und in Nadeln oder dünnen Blättchen krystallisirt.

Bromphenylmercaptursäure $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{BrNSO}_3$. *Bildung.* Im Harn von Hunden, welche mit Brombenzol $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ gefüttert wurden (Baumann, Preusse, B. 12, 806; Jaffé, B. 12, 1092). — *Darstellung.* Der Harn wird verdampft und dann mit Alkohol extrahirt, die alkoholischen Auszüge abdestillirt, der Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. Man destillirt den Aether ab, löst den Rückstand in NH_3 , schüttelt die Lösung mit Aether und verdunstet sie dann zur Krystallisation. Das ausgeschiedene Ammoniumsalz krystallisirt man aus Wasser um, zerlegt es mit HCl und krystallisirt die freie Säure aus wässrigem Alkohol oder verdünnter Essigsäure (Jaffé).

Lange Nadeln. Schmelzp.: $152-153^\circ$. Leicht löslich in Alkohol, fast unlöslich in kaltem Wasser und Aether; löslich in 70 Thln. kochenden Wassers (B., P.). Zerfällt beim Kochen mit Natronlauge in NH_3 , Essigsäure und p-Bromthiophenol $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}(\text{SH})$; beim Kochen mit starker Salzsäure oder mit verdünnter Schwefelsäure tritt Spaltung in Essigsäure und den Körper $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{BrNSO}_2$ ein (B., P.). — Einbasische Säure; die Salze der schweren Metalle sind unlöslich. — $\text{Ba}(\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{BrNSO}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. Warzen. Löslich in 50 Thln. kalten und in 15 Thln. heißen Wassers (B., P.).

Verbindung $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{BrNSO}_2$. *Bildung.* Entsteht, neben Essigsäure, beim Kochen von Bromphenylmercaptursäure mit verd. Schwefelsäure (1:4) oder conc. Salzsäure. $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{BrNSO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2 + \text{C}_9\text{H}_{10}\text{BrNSO}_2$. — Glänzende Nadeln (aus wässrigem Alkohol). Schmilzt bei 181° unter Zersetzung. Fast unlöslich in Wasser und Aether; sehr schwer löslich in Alkohol, leicht in verdünnten Mineralsäuren. Wird beim Kochen mit Alkalien langsam zersetzt unter Bildung von p-Bromthiophenol und NH_3 (B., P.). — Schwache Base; verbindet sich nicht mit Essigsäure. Das salzsaure und schwefelsaure Salz verlieren beim Waschen mit Wasser alle Säure.

Sericinsäure $\text{C}_{15}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{O}_7$. *Bildung.* Beim Kochen von Fibroïn (gereinigter Seide).

mit concentrirtem Barytwasser (CHAMPIOS, J. 1871, 857). — Man entfernt den überschüssigen Baryt durch CO_2 , fällt dann mit Bleinitrat und zerlegt den Niederschlag durch H_2S . — Zerfließliche, durchscheinende, nicht krystallisirbare Masse. Löslich in Alkohol und Essigsäure. — $\text{Ba}(\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_7)_2$. — $\text{Pb}\text{Ä}_2$. Niederschlag.

Urocaninsäure $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{N}_4\text{O}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$. *Vorkommen*. Zuweilen im Hundeharn (JAFFÉ, B. 7, 1669). — *Darstellung*. Der Harn wird im Wasserbade zum Syrup eingedampft, dann mit heißem Alkohol extrahirt, die alkoholischen Auszüge abdestillirt und der Rückstand, nach dem Ansäuern mit verd. Schwefelsäure, mit Aether ausgeschüttelt. Aus der sauren Flüssigkeit scheidet sich, nach dem Abgießen des Aethers, das schwefelsaure Salz aus, das man aus Wasser umkrystallisirt und dann genau mit Baryt zerlegt. Oder man behandelt das Sulfat mit NH_3 und dann mit Essigsäure. — Nadeln oder dünne Prismen. Verliert das Krystallwasser bei 105° . Leicht löslich in heißem Wasser, sehr schwer in kaltem, unlöslich in Alkohol und Aether. Schmilzt bei $212\text{--}213^\circ$, dabei völlig in CO_2 und Urocanin zerfallend. Verbindet sich mit Säuren und Basen. — $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{N}_4\text{O}_4 \cdot 2\text{HCl}$. Feine Nadeln, äußerst leicht löslich in Wasser, schwer in Salzsäure. — $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{N}_4\text{O}_4 \cdot 2\text{HNO}_3$. (Charakteristisch.) Krystallinischer Niederschlag, fast unlöslich in verd. Salpetersäure und Alkohol, leicht löslich in Wasser. Verpufft beim Erhitzen. — $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{N}_4\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$. Mikroskopische Nadeln und Blättchen. Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol.

Urocanin $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}$. *Bildung*. Beim Schmelzen von Urocaninsäure (JAFFÉ, B. 8, 811). $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{N}_4\text{O}_4 = \text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$. — Amorphe Flocken. Sehr schwer löslich in Wasser und Aether, leicht in Alkohol. Reagirt stark alkalisch. Die Salze sind amorph, in Wasser leicht löslich. — $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O} \cdot 2\text{HCl} \cdot \text{PtCl}_4$. Amorpher Niederschlag, wandelt sich bei längerem Stehen in ein rothes Krystallpulver um. Äußerst schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. Schmilzt in heißem Wasser zur rothbraunen Flüssigkeit.

Urochloralsäure $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{Cl}_2\text{O}_6$. *Bildung*. Im Harn bei täglichem Einnehmen von 4–5 g Chloral (MUSCULUS, MERING, Bl. 23, 486). — *Darstellung*. Der Harn wird zum Syrup eingedampft und dann wiederholt mit einem Gemisch von 1 Vol. Alkohol und 2 Vol. Aether behandelt. Die Aetherschicht wird abdestillirt, der Rückstand genau mit Aetzkali neutralisirt und zum Syrup verdampft. Den Syrup zieht man mit Alkohol von 90° aus und fällt durch Aether urochloralsaures Kalium. — Die freie Säure, durch Behandeln des Kaliumsalzes mit HCl und Aetheralkohol abgeschieden, bildet Krystallwarzen. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, fast unlöslich in reinem Aether. Reagirt stark sauer. Wird aus den Salzen nicht durch Essigsäure abgeschieden. Reducirt in der Wärme Silberlösung und alkalische Kupfer- und Wismuthlösungen. Linksdrehend. — Die Salze sind fast alle löslich in Wasser und unlöslich in absolutem Alkohol; nur mit Bleiessig wird ein Niederschlag erhalten. — $\text{K}(\text{C}_7\text{H}_{11}\text{Cl}_2\text{O}_6)$. Mikroskopische Krystalle. Linksdrehend. — $\text{Ba}(\text{C}_7\text{H}_{11}\text{Cl}_2\text{O}_6)_2$.

II. Basen, indifferente Körper.

Carnin $\text{C}_7\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$. *Vorkommen*. Im Fleischextrakt (WEIDEL, A. 158, 353). — *Darstellung*. Die Lösung von 1 Thl. Fleischextrakt in 6–7 Thln. warmem Wasser wird durch conc. Barytlösung genau ausgefällt und das Filtrat, nach dem Abkühlen, mit Bleiessig gefällt. Der Niederschlag, welcher fast alles Carnin enthält, wird wiederholt mit Wasser ausgekocht und die wässrigen Lösungen mit H_2S behandelt. — Krümliche, mikroskopische Krystalle. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem, unlöslich in Alkohol und Aether. Reagirt neutral. Verändert sich nicht beim Kochen mit Barytwasser. Geht beim Erhitzen mit Bromwasser oder Salpetersäure in Sarkin $\text{C}_7\text{H}_8\text{N}_4\text{O}$ über. — $\text{C}_7\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_3 \cdot \text{HCl}$. Nadeln. $\text{C}_7\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_3 \cdot \text{HCl} \cdot \text{PtCl}_4$. Goldgelbes Krystallpulver. — $2\text{C}_7\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_3 \cdot \text{AgNO}_3$. Flockiger Niederschlag, kaum löslich in Salpetersäure oder Ammoniak. — Carnin giebt mit Bleiessig einen flockigen Niederschlag, der sich in siedendem Wasser völlig lost.

Cephalin $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{NPO}_3$, — s. S. 534.

Cerebrin $\text{C}_{57}\text{H}_{110}\text{N}_2\text{O}_{15}$. *Vorkommen*. In der Gehirn- und Nervensubstanz; in kleiner Menge in Eiterkörperchen (HOPPE-SEYLER) und in dem elektrischen Organ des Torpedos (GEOGHEGAN, H. 3, 332; vgl. W. MÜLLER, A. 105, 365). — *Darstellung*. Die von Hauten und Gefäßen befreite, mit Wasser gewaschene, zerriebene Gehirnschubstanz bleibt einige Tage mit viel Alkohol in der Kälte stehen. Man dekantirt und behandelt den Rückstand wiederholt mit viel Aether in der Kälte. Das Ungeloste wird mit Alkohol gekocht und das auskrystallisirte Cerebrin mit Aether vom Cholesterin befreit. Man kocht dasselbe mit Barytwasser (um beige-

mengtes Lecithin zu zerstören), fällt den gelösten Baryt durch CO_2 , wäscht den Niederschlag mit Wasser und kaltem Alkohol und kocht ihn mit Alkohol aus. Das ausgeschiedene Cerebrin wird aus heißem Alkohol umkrystallisirt und endlich mit Aether gewaschen (HOPPE-SEYLER. Handbuch d. physiol.-chem. Analyse [1875] S. 196). — Sehr hygroskopisches Pulver. Bräunt sich oberhalb 80° . Unlöslich in kaltem Alkohol und Aether, ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol. Quillt in kaltem Wasser langsam auf und bildet beim Erwärmen damit eine kleisterartige Masse. — Wird Cerebrin in conc. Schwefelsäure gelöst und die Lösung in Wasser gegossen, so fällt Cetylid aus, während NH_3 und eine alkalische Kupferlösung reducirende Säure in Lösung bleiben.

Cetylid $\text{C}_{22}\text{H}_{42}\text{O}_5$. *Bildung*. Siehe Cerebrin (GEOGHEGAN). — Unlöslich in Wasser, leicht löslich in heißem Alkohol, sehr leicht in Aether und noch leichter in Chloroform. Schmelzp.: $62-65^\circ$. Liefert beim Schmelzen mit Kali Palmitinsäure, indem gleichzeitig Wasserstoff und Sumpfgas entweichen.

Colloïdin $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{NO}_6$ — s. thierische Schleimstoffe.

Coriïn $\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{N}_{10}\text{O}_{15}$ — s. Albuminate.

Melolonthin $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N}_2\text{SO}_3$. *Vorkommen*. In den Maikäfern (*Melolontha vulgaris*). 30 Pfund Maikäfer lieferten 1,56 g Melolonthin (SCHREINER, B. 4, 763). — *Darstellung*. Die zerquetschten Thiere werden mit Wasser ausgezogen, die wässrige Lösung aufgeköcht und das eingeeengte Filtrat mit Bleiessig gefällt. Das Filtrat vom Bleiniederschlag wird durch H_2S entbleit und eingedampft, wodurch harnsaure Salze auskrystallisiren. Das Filtrat von diesen giebt bei weiterem Eindampfen ein Gemenge von Leucin und Melolonthin, das man durch Kochen mit Alkohol (von 70%) trennt. Im Alkohol löst sich das Leucin. — Seideglänzende, mikroskopische Krystalle (aus Alkohol). Aus ammoniakhaltigem Wasser werden Tafeln erhalten. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in warmem, unlöslich in absolutem Alkohol oder Aether. Leicht löslich in Alkalien und Mineralsäuren, schwerer in Essigsäure. Reagirt neutral. Beim Kochen mit Bleioxyd und Kali wird Schwefelblei gebildet.

Protamin $\text{C}_9\text{H}_{21}\text{N}_5\text{O}_8$ (?). *Vorkommen*. In den Samenfäden des Lachses zur Zeit der Reife (im December), neben Guanin und Sarkin (MIESCHER, B. 7, 376). — *Darstellung*. Das Sekret der Samenfäden wird mit Alkohol erschöpft, dann mit sehr verdünnter Salzsäure (1procentig) wiederholt kalt ausgezogen und die saure Lösung in Platinchlorid getropft. Der Platinniederschlag wird mit verdünntem Platinchlorid und dann mit absolutem Alkohol gewaschen (MIESCHER; PICCARD, B. 7, 1714). — Das freie Protamin, aus der Verbindung mit Phosphormolybdänsäure durch Baryt abgeschieden, ist gummiartig. Löst sich in Wasser mit alkalischer Reaktion; unlöslich in Alkohol und Aether. Nicht unzersetzt flüchtig. — Die Protaminsalze geben mit gelbem Blutlaugensalz eine milchige Trübung, gebildet durch mikroskopische, halbflüssige Tropfen, die sich in viel Säure lösen. (Charakteristische, empfindliche Reaktion). — $(\text{C}_9\text{H}_{21}\text{N}_5\text{O}_8 \cdot \text{HCl})_2 \cdot \text{PtCl}_4$ (M.). Nach PICCARD: $\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{N}_9\text{O}_4 \cdot 2\text{HCl} \cdot \text{PtCl}_4$. Gelbe Pulver. Fast unlöslich in Wasser und Alkohol, löslich in überschüssiger Salzsäure. — Das Nitrat scheidet sich in schweren Tropfen aus, die zu einer krystalloïdischen Masse austrocknet (P.).

Skatol $\text{C}_9\text{H}_9\text{N}$. *Vorkommen*. Bildet den hauptsächlichsten flüchtigen Bestandtheil der menschlichen Fäces; fehlt in den Hundeexcrementen (BRIEGER, J. pr. [2] 17, 129).

Bildung. Beim Schmelzen von Eiweiß mit Kali und bei der Fäulniss von Eiweiß unter Wasser (NENCKI, J. pr. [2] 17, 98); bei der Fäulniss von Fleisch (E. und H. SALKOWSKI, B. 12, 651). Entsteht, neben Indol, bei der Reduktion von Indigo mit Zinnchlorür und dann mit Zinkstaub (BAEYER, B. 13, 2339). — *Darstellung*. Trocknes, käufliches Blutalbumin ($\frac{1}{2}$ Kilo) wird mit 4—5 Litern Wasser und etwas Pankreas 6—10 Tage lang bei 35° digerirt. Dann wird die Masse mit Essigsäure destillirt, das Destillat neutralisirt, mit Aether ausgeschüttelt und der Aetherrückstand in Wasser vertheilt und mit Salzsäure und heißer Pikrinsäurelösung gefällt. Den Niederschlag destillirt man mit Ammoniak und trennt das in Destillate befindliche Skatol vom beigemengten Indol durch acht- bis zehnmaliges Lösen in wenig absolutem Alkohol und Fällen mit Wasser. Dabei bleibt das Indol gelöst. Ausbeute: 0,04 vom Albumin (BRIEGER, B. 12, 1986). Bei der Fäulniss von (750 g) Rindergehirn (mit 6 Liter Wasser) bei $35-40^\circ$ wird viel mehr Skatol erhalten (NENCKI, H. 4, 371). — Um Skatol aus Indigo darzustellen, kocht man Indigo mit Zinn und Salzsäure, bis der zuerst entstehende Niederschlag gelb geworden ist, und erhitzt denselben im noch feuchten Zustande mit Zinkstaub. Das Destillat wird mit verd. Salzsäure gewaschen, mit Ligroïn extrahirt und letztere Lösung mit Pikrinsäure gefällt. Den Niederschlag destillirt man mit mäßig starker Natronlauge und krystallisirt das Destillat wiederholt aus Wasser um (BAEYER). — Glänzende Blättchen. Schmelzp. $93,5^\circ$ (BRIEGER), 95° (NENCKI, J. pr. [2] 20, 468). Das Skatol aus Indigo ist geruchlos.

jener aus Eiweiß riecht stark nach Fäces. Dampfdichte = 65,2 (ber. = 65,5 bezogen auf Wasserstoff). In Wasser viel schwerer löslich als Indol. Giebt mit Chlorwasser und Eisenchlorid keine Färbungen. Krystallisiert unverändert aus warmer, verdünnter Salpetersäure. Löst sich in conc. Salzsäure mit violetter Farbe. In der wässrigen Lösung erzeugt salpetrige Säure eine weißliche Trübung. — Skatol, Kaninchen unter die Haut gespritzt, tritt im Harn als Chromogen auf. Skatol, innerlich eingegeben, erscheint im Harn als gepaarte Schwefelsäure. — Pikrat $C_9H_7N.C_6H_3(NO_2)_3O$. *Darstellung.* Durch Vermischen der heißen, wässrigen Lösungen von Skatol und Pikrinsäure (NENCKI). — Rothe Nadeln.

Skatolcarbonsäure $C_{10}H_9NO_2$. *Bildung.* Bei der Fäulnis von Fleisch oder Serumalbumin (H. und E. SALKOWSKY, B. 13, 191). — *Darstellung.* Aus dem Fäulnisprodukt werden die flüchtigen Säuren durch Destillation mit Wasser entfernt und dann der Rückstand mit Aether ausgeschüttelt. Das nach dem Verdunsten des Aethers hinterbliebene Säuregemenge wird mit wenig lauwarmem Wasser behandelt, wobei Skatolcarbonsäure zurück bleibt (H. und E. SALKOWSKI, B. 13, 2217). — Kleine Blättchen (aus Benzol). Schmilzt bei 161° unter Bildung von Skatol und Entwicklung von CO_2 .

Spermin $C_7H_{17}N$. *Vorkommen.* An Phosphorsäure gebunden im menschlichen Sperma; im Kalbsherz, der Kalbsleber und in Stierhoden. Findet sich zuweilen an der Oberfläche, unter Alkohol aufbewahrter, pathologisch-anatomischer Präparate (SCHREINER, A. 194, 68). — *Darstellung des Phosphates.* Frisches Menschensperma wird mit Alkohol gekocht, der Niederschlag nach mehrstündigem Stehen abfiltriert, bei 100° getrocknet und hierauf mit ammoniakhaltigem Wasser ausgezogen. Die ammoniakalische Lösung hinterlässt beim Verdunsten das Phosphat. Dasselbe wird mit Baryt zerlegt. — Krystallisiert aus Alkohol in wavelitförmigen Krystallen. Leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in absolutem Aether. Reagiert stark alkalisch. Zieht an der Luft Kohlensäure und Wasser an. — Die wässrige Lösung der Base wird durch Phosphormolybdänsäure und Phosphorwolframsäure gefällt.

$C_7H_{17}N.HCl$. Prismen. Außerst leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in absolutem Alkohol und Aether. — $C_7H_{17}N.HCl.AuCl_2$. Goldgelbe Tafeln. Löst sich, frisch gefällt, leicht in Wasser, Alkohol, Aether. Das trockne Salz löst sich unvollständig in Wasser. — $(C_7H_{17}N)_2.H_3PO_4 + 3H_2O$. Prismen und Pyramiden. Schwer löslich in heißem Wasser, unlöslich in Alkohol, leicht löslich in verdünnten Säuren, kaustischen und kohlensauren Alkalien. Schmilzt unter Zersetzung bei 170° .



3 2044 055 075 170

This book should be returned to the Library on or before the last date stamped below.

A fine of five cents a day is incurred by retaining it beyond the specified time.

Please return promptly.

NOV 10 1971
DEC 10 1971

WIDENER
WIDENER

OCT 11

FEB 10 2002

MAR 7 1971

CANCELLED BOOK DUE

MAR 10 1971

~~DEC 10 1971~~

~~FEB 26 '63H~~

C. W. Proise

